ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

DES ALCOOLS

MONOATOMIQUES ET POLYATOMIQUES



THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

PAR

ÉMILE JUNGFLEISCH

Docteur ès sciences physiques
Préparateur de chimie à l'École de Pharmacie
Vice-président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
Ex-interne en pharmacie des hôpitaux de Paris

PARIS

CUSSET ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

DES ALCOOLS

MONOATOMIQUES ET POLYATOMIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PAR

EMILE JUNGFLEISCH

Docteur ès sciences physiques
Préparateur de chimie à l'École de Pharmacie
Vice-président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
Ex-interne en pharmacie des hôpitaux de Paris



PARIS
CUSSET ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1869

MEMBRES DU JURY DU CONCOURS.

Juges :

MM. Brongniart, *Président*,
Bussy,
Regnauld,
Chatin,
Berthelot,
Buignet,
A. Milne-Edwards.

Juges suppléants :

MM. Le Canu,
Chevallier,
Planchon,
Bouchardat.

CANDIDATS :

MM. Bourgoin,
Frémineau,
Jungfleisch,
Le Roux,
Marchand.

DES ALCOOLS

MONOATOMIQUES ET POLYATOMIQUES.



INTRODUCTION.

On nomme alcools des composés organiques dont la propriété caractéristique est de s'unir directement aux acides, avec élimination d'eau, pour former des éthers. Les éthers peuvent réciproquement fixer de nouveau et directement les éléments de l'eau, en régénérant l'alcool et l'acide qui les ont formés; ils présentent donc avec les sels des analogies assez marquées. De telle manière que l'assimilation des alcools et des éthers aux bases et aux sels de la chimie minérale serait jusqu'à un certain point justifiée. Toutefois ces analogies ne sont que superficielles. Les alcools et les éthers se distinguent en effet par le rôle du temps dans leur formation et dans leurs réactions, ainsi que par l'absence de conductibilité électrolytique : tandis que la combinaison directe des acides et des bases solubles se produit par une action subite et énergique, la combinaison directe des acides et des alcools ne se fait que lentement; tandis que les sels minéraux peuvent se dédoubler instantanément et obéissent immédiatement aux lois de la double décomposition, les éthers, en général, ne se décomposent que peu à peu, ne fixent qu'avec lenteur les éléments de l'eau pour reproduire l'acide et l'alcool qui les ont engendrés, en un mot, n'obéissent pas immédiatement aux lois de la double décomposition. On est donc conduit à reconnaître aux alcools une fonction chimique spéciale, tout aussi nettement

définie que celle que l'on accorde aux acides et aux alcalis, par exemple.

C'est précisément l'étude de cette fonction chimique *alcool* que nous nous proposons de résumer ici.

Chaque alcool, en effet, est l'origine d'une multitude de corps, carbures d'hydrogène, aldéhydes, acides, ammoniaques composées, amides, éthers, radicaux organo-métalliques, etc., qui font de lui un être d'une importance très-grande. « Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, ont dit MM. Dumas et Stas (1), c'est enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. » Or ces nombreux dérivés se rattachent à l'alcool générateur par des relations simples et régulières qui se reproduisent pour tous les dérivés analogues d'un alcool quelconque. Il en résulte une série de propriétés et de réactions communes à tous les alcools et susceptibles d'être groupées systématiquement, de manière à caractériser en quelque sorte la fonction chimique alcool.

D'ailleurs le nombre des corps organiques qui jouent le rôle d'alcool est aujourd'hui tellement considérable que l'étude de leurs dérivés comprend la chimie organique presque tout entière. On admettra dès lors, la nécessité où je me trouve de limiter mon sujet, une monographie des alcools dépassant de beaucoup les limites d'un travail tel que celui que je dois faire ici.

L'ordre que j'ai adopté est le suivant.

Je commencerai par indiquer sous forme d'historique comment le mot alcool a été introduit dans la science et comment ensuite, son acception s'étant étendue peu à peu, on en est arrivé maintenant à lui faire désigner tout un groupe de corps d'une importance extrême.

Je dirai ensuite quels sont les alcools connus actuellement, et en même temps je les rangerai en plusieurs groupes distincts : en un mot j'indiquerai une classification méthodique des alcools.

---

(1) Dumas et Stas. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LXXV, p. 114 (1839).

J'établirai quels sont les caractères généraux de ces corps, et quelles relations existent entre eux et leurs différents ordres de dérivés.

Enfin j'ajouterai quelques mots relatifs à différents composés organiques qui, par beaucoup de leurs allures, se rapprochent des alcools, à ce point qu'ils jouissent des propriétés essentielles exigées par la définition, mais qui cependant semblent devoir former une classe spéciale. Je veux parler des homologues de l'alcool phénylique, de ces corps que M. Berthelot a proposé de considérer comme constituant une fonction chimique spéciale et qu'il a désignés sous le nom de *phénols* (1).

HISTORIQUE.

I.

L'esprit-de-vin est connu des Arabes depuis une antiquité très-reculée. Il semble avoir été préparé pour la première fois en Europe par Arnauld de Villeneuve, vers la fin du XII[e] siècle.

Le mot alcool qui sert à le désigner d'ordinaire, a une étymologie arabe: il vient de *al*, le, et de *cohol*, terme qui signifie ce qui est très-subtil, et par lequel on désigne proprement une poudre impalpable. Tout d'abord, semble-t-il, on l'appliqua aux substances finement pulvérisées, puis à cet *esprit ardent* que les alchimistes savaient extraire du vin par la distillation, et dont la volatilité semblait justifier cette appellation. Jusqu'après le premier tiers de ce siècle, c'est à dire jusqu'à une époque très-rapprochée de nous, il conserva étroitement cette signification.

L'esprit-de-vin lui-même, attira toujours très-vivement l'attention des alchimistes ; sa volatilité, sa combustibilité, son action sur l'organisme humain, suffisent pour expliquer la curiosité dont il fut l'objet. Aussi ne doit-on pas s'étonner de voir qu'un certain nombre de ses propriétés essentielles, que quelques-unes de ses réactions

---

(1) Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. I, p. 469 (1860).

les plus caractéristiques, aient été découvertes depuis plusieurs siècles, et par contre, qu'une obscurité assez profonde enveloppe l'histoire des premières études dont il a été l'objet.

Ce qui est certain, c'est qu'au XVIe siècle, Bazile Valentin avait mis en usage dans les pharmacies *l'esprit de nitre dulcifié*, et *l'esprit de sel dulcifié*, lesquels ne sont autre chose que des mélanges d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique avec l'alcool ; c'est que *l'eau de Rabel*, ou *huile de vitriol dulcifiée*, était employée en médecine pendant le XVIIe siècle. On ne peut donc mettre en doute que dès lors on connaissait et on utilisait la propriété qu'a l'alcool de diminuer l'action énergique des acides, et de modifier profondément leurs propriétés.

Ce qui est certain encore, c'est qu'au XVIe siècle, Valerius Cordus avait découvert, en distillant de l'alcool mélangé d'acide sulfurique, un liquide très-volatil, l'*huile douce de vin*, comme il l'a appelé, lequel n'était autre chose que le composé encore connu aujourd'hui sous le nom impropre d'*éther sulfurique*. Et si, à cette époque, on ne put arriver à établir quelles relations existent entre l'éther et l'alcool qui l'a engendré, on détermina du moins avec exactitude quelles sont les conditions de la formation de ce remarquable composé. Bien plus, on rapprocha de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool celle des autres acides, et on reconnut que ces derniers donnent naissance à divers liquides très-volatils, jouissant chacun de propriétés spéciales qui les distinguent nettement de l'*éther vitriolique*. Vers le milieu du XVIIIe siècle (1) on pensait que les liquides volatils ainsi obtenus ne différaient pas essentiellement de l'éther proprement dit dont ils étaient en quelque sorte des variétés, et que les propriétés nouvelles observées dans chaque cas n'étaient dues qu'à une certaine quantité d'acide entraîné par l'éther à la distillation ; d'où les noms d'*éther acétique*, *éther marin*, etc. qu'on donna à ces liquides. Toutefois cette opinion était alors tellement vague, tellement mélangée d'idées alchimiques, qu'il n'est pas toujours facile aujourd'hui de se la représenter bien nettement.

Les choses restèrent en cet état jusqu'aux recherches de Scheele

---

(1) Macquer. — *Dictionnaire de Chimie*, T. II, p. 115 (1778).

d'abord (1), puis de Gehlen (2) et de Thénard (3). Scheele et Gehlen commencèrent à éclaircir la question, mais ce fut Thénard qui, le premier, établit nettement que les éthers résultent de la combinaison des acides avec l'alcool. Il insista notamment sur la modification singulière qu'ont éprouvés les acides ainsi combinés. Il vit que dans les éthers, les propriétés les plus tranchées de chaque acide se trouvent en quelque sorte annulées ; que l'acide chlorhydrique, par exemple, dans l'éther correspondant, a perdu toute action sur la teinture de tournesol, ne précipite plus le nitrate d'argent, etc.; mais que ces propriétés reparaissent si on vient à décomposer l'éther et à régénérer l'acide. La différenciation des alcools et des bases se trouvait donc nettement définie, puisque dans les sels, l'acide a généralement conservé le plus grand nombre de ses propriétés, celle de donner naissance à des doubles décompositions, par exemple.

Toutefois, un point important restait obscur : l'éther sulfurique faisait exception et ne donnait pas d'acide sulfurique quand on le dédoublait par les alcalis. Fourcroy et Vauquelin (4) avaient cherché dès les premières publications de Scheele et de Gehlen à expliquer cette anomalie : l'éther sulfurique se produisait, d'après ces savants, par une véritable déshydratation de l'alcool, déshydratation qui est effectuée par l'acide sulfurique et qui se trouve accompagnée d'une perte de charbon. Un peu après, la découverte de l'acide sulfovinique faite par Dabit (5) vint de nouveau attirer l'attention vers cette question ; et bien que la nature de ce corps n'ait pas été reconnue d'abord avec exactitude par tous les chimistes, il n'en demeura pas moins établi que c'est un composé d'alcool et d'acide sulfurique très-analogue aux éthers chlorhydrique, acétique, etc., composé dans lequel les propriétés de l'acide se trouvent en grande partie masquées.

Il résulte de là qu'à la publication des recherches de Thénard, la signification du mot *éther* s'était considérablement accrue : employé

---

(1) Scheele. — *Opuscula*, T. II, 137.
(2) Gehlen. — *Neues algemeine Journal der Chemie*, T. II, p. 206.
(3) Thénard. — *Mémoires de la société d'Arcueil*, T. I. p. 115, 140 et 337.
(4) Fourcroy et Vauquelin. — *Annales de Chimie*, T. XXIII, p. 203 (1797).
(5) Dabit. — *Annales de Chimie*, T. XXXIV, p. 300 (1800); et T. XLIII, p. 101.

précédemment pour désigner une substance particulière, le produit de la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, il s'appliquait dès lors à tous les composés que l'on rapprochait du premier, à toutes les combinaisons des acides et des alcools. En même temps, la nature de ces combinaisons et les relations qui les rattachent à leurs générateurs se trouvaient établies. Cette généralisation ne devait pas tarder à être féconde en résultats.

Th. de Saussure ayant le premier fait une analyse exacte de l'alcool (1), avait vu que ce corps peut-être considéré comme formé de gaz oléfiant et d'eau dans les proportions de 100 : 63,58 en poids, ou autrement dit, comme résultant de la combinaison de volumes égaux de vapeur d'eau et de gaz oléfiant.

Gay-Lussac (2) qui venait de découvrir la loi des combinaisons en volumes, montra quelque temps après que les expériences de Saussure s'accordent parfaitement avec la densité de vapeur de l'alcool.

Poussant plus loin ce genre de rapprochements, il constata que l'éther peut également être considéré comme une combinaison de gaz oléfiant et d'eau, mais dans la proportion de 2 volumes à 1 volume.

Enfin Ampère fit observer que les éthers analogues à l'acide chlorhydrique peuvent être représentés de la même façon, comme des combinaisons de gaz oléfiant avec les divers acides, effectuées dans le rapport de volumes égaux des deux corps.

La théorie véritable des éthers était entrevue.

Cependant on continua à discuter la question de savoir si l'éther acétique et les corps analogues étaient formés par l'union des acides anhydres avec les alcools ou par l'union de ces mêmes acides anhydres avec l'éther, c'est-à-dire avec l'alcool privé d'un équivalent d'eau.

Sur ces entrefaites M. Chevreul (3) établit avec une précision remarquable que les corps gras neutres peuvent se dédoubler en acides gras et en glycérine, avec fixation d'une certaine quantité

(1) Th. de Saussure. — *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, T. LXIV, p. 316. — *Annales de Chimie*, T. XLII, p. 225, et T. LXXXIX, p. 273.

(2) Gay-Lussac. — *Annales de Chimie*, T. LXXXVI, p. 175 ; T. XCV, p. 311.

(3) Chevreul. — *Considérations sur l'Analyse organique*, p. 192 (1824).

d'eau ; mais il ne voulut pas décider la question de savoir si la glycérine et l'acide gras préexistent, ou si les corps gras neutres sont formés directement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui, sous l'influence des alcalis, se séparent en deux groupes pour constituer la glycérine et l'acide gras.

Il est naturel de croire que ces travaux contribuèrent puissamment à diriger plus activement que jamais l'attention des chimistes vers cet ordre de faits, et qu'ils ne furent pas étrangers aux recherches si remarquables, et aujourd'hui classiques, qui ont été publiées peu après par MM. Dumas et Boullay (1).

Le mémoire de ces savants a fixé définitivement l'opinion sur les relations qui existent entre l'alcool et les éthers. Il en résulte qu'un éther est le produit de la combinaison d'un équivalent d'acide et d'un équivalent d'alcool, avec élimination de deux équivalents d'eau, ou, ce qui revient au même, le produit de la combinaison d'un volume de vapeur d'acide et d'un volume de vapeur d'alcool, avec élimination d'un volume de vapeur d'eau. De plus le volume de la vapeur du composé ainsi formé est le même que celui de la vapeur d'alcool qu'il renferme.

De ces faits, MM. Dumas et Boullay tiraient deux théories différentes pour représenter la constitution des éthers composés.

D'après l'une de ces théories, un éther composé peut être regardé comme résultant de l'union de l'hydrogène bicarboné, ou *éthérène*, avec un acide hydraté :

$$\underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + \underset{\text{acide acétique}}{C^4H^4O^4} = C^4H^4,C^4H^4O^4 = \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4}$$

D'après l'autre, un éther composé résulte de l'union d'un acide anhydre avec l'éther ordinaire, C^4H^5O :

$$\underset{\text{éther}}{C^4H^5O} + \underset{\text{ac. acét. anhydre}}{C^4H^3O^3} = C^4H^5O,C^4H^3O^3 = \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4}$$

Les auteurs du travail que nous citons, tout en indiquant ces deux

(1) Dumas et Boullay.— *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. XXXVI, p. 297 (1827), T. XXXVII, p. 15 (1828).

manières de voir, donnèrent la préférence à la première, et s'en servirent pour développer les résultats de leurs recherches. D'après eux, comme d'après Saussure, l'alcool est le bihydrate de l'hydrogène bicarboné :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + H^2O^2;$$

l'éther est le monohydrate du même carbure :

$$\underset{\text{éther}}{C^4H^5O} = \underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + HO;$$

les éthers composés à oxacides sont les combinaisons neutres des oxacides :

$$\underset{\text{éther nitrique}}{C^4H^5AzO^6} = \underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + \underset{\text{ac. nitrique}}{AzO^5HO};$$

les éthers à hydracides, ou haloéthers, sont les combinaisons neutres des hydracides :

$$\underset{\text{éther chlorhydrique}}{C^4H^5Cl} = \underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + \underset{\text{ac. chlorhydrique.}}{HCl};$$

les acides viniques sont les combinaisons acides des acides polybasiques :

$$\underset{\text{ac. sulfovinique}}{C^4H^6S^2O^8} = \underset{\text{hyd. bicarboné}}{C^4H^4} + \underset{\text{ac. sulfurique}}{S^2H^2O^8};$$

etc. En un mot, la propriété de saturer les acides est attribuée par MM. Dumas et Boullay à l'hydrogène bicarboné. Ce dernier se trouve ainsi comparé à l'ammoniaque qui, en s'unissant aux acides hydratés, constitue les sels ammoniacaux.

La seconde hypothèse fut développée par Berzélius et surtout par M. Liebig (1), après les belles recherches qu'il fit en commun avec M. Wœhler sur l'essence d'amandes amères. Elle consiste à considérer l'éther C^4H^5O comme un corps comparable aux oxydes basiques. Ses éléments carbone et hydrogène forment un *radical, l'é-*

(1) Liebig. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. IX, p. 1; T. XXIII, p. 39; T. XXX, p. 129.

thyle C^4H^5, lequel est susceptible de jouer le rôle d'un métal dont l'éther est un oxyde, C^4H^5,O. Dans ces conditions, l'alcool est un hydrate d'oxyde d'éthyle :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{oxyde d'éthyle}}{C^4H^5,O} + HO;$$

les éthers composés à oxacides sont des sels neutres d'oxyde d'éthyle :

$$\underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4} = C^4H^5O,C^4H^3O^3;$$

les éthers composés à hydracides sont des combinaisons de l'éthyle comparables aux chlorures métalliques :

$$\underset{\text{éther chlorhydrique}}{C^4H^5Cl} = C^4H^5,Cl;$$

les acides viniques sont des combinaisons non saturées de l'oxyde d'éthyle avec les acides polybasiques :

$$\underset{\text{acide sulfovinique}}{C^4H^6S^2O^8} = C^4H^5O,HO,S^2O^6;$$

etc.

D'ailleurs, comme la première, cette seconde hypothèse peut être rapprochée de la théorie des sels ammoniacaux : l'oxyde d'éthyle est comparable à l'oxyde d'ammonium, et de même qu'il forme les éthers composés en s'unissant aux acides anhydres, de même l'oxyde d'ammonium forme les sels ammoniacaux par sa combinaison avec ces mêmes corps.

La théorie allemande a été pendant longtemps plus généralement répandue que la théorie française. Mais ce point importe peu ; si aujourd'hui les interprétations peuvent avoir changé, les faits et leurs relations générales sont, au contraire, restés inattaqués, au moins dans leurs parties essentielles.

II.

Sept années plus tard la question des alcools fit un pas encore plus considérable. C'est en effet dans un mémoire publié en 1835 que MM. Dumas et Péligot (1) firent voir que l'alcool, loin d'être doué de propriétés spéciales qu'on n'observe dans aucun autre corps, peut être considéré comme le type d'une série de substances organiques susceptibles de jouer le même rôle que lui.

Dans les belles recherches qui font l'objet du mémoire dont je parle, MM. Dumas et Péligot ayant étudié un liquide volatil extrait en 1812 du vinaigre de bois par Taylor, et nommé *esprit de bois*, constatèrent que ce corps possède des propriétés chimiques fort voisines de celles de l'alcool, qu'il est susceptible de s'unir aux acides avec élimination d'eau, pour former des éthers composés analogues aux éthers correspondants de l'alcool; qu'il peut produire en perdant de l'eau un éther particulier tout à fait comparable à l'oxyde d'éthyle; qu'il peut, en s'oxydant, se transformer en un acide, l'acide formique, tout comme l'alcool donne de l'acide acétique par oxydation ; etc.

En un mot, ils constatèrent que presque toutes les réactions connues pour l'alcool peuvent être répétées avec l'esprit de bois, de telle manière que les dérivés du premier et ceux du second forment en quelque sorte deux séries parallèles. De plus, ils firent remarquer que de même que l'alcool et l'esprit de bois diffèrent l'un de l'autre par C^2H^2, de même chaque terme de l'une de ces séries diffère de celui qui lui correspond dans l'autre par C^2H^2.

A cause de cette analogie avec l'alcool ordinaire ou *alcool éthylique*, l'esprit de bois reçut dès lors le nom d'*alcool méthylique* (de μέθυ, vin, et ὕλη, bois), et fut considéré comme le générateur des dérivés du méthylène, C^2H^2, ou du radical méthyle, C^2H^3.

Guidés par une de ces généralisations si souvent heureuses en chimie, MM. Dumas et Péligot cherchèrent si l'alcool méthylique était le seul composé qui reproduisît ainsi l'histoire entière de l'alcool.

---

(1) Dumas et Péligot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LVIII, p. 5 (1835).

Quelques années auparavant, M. Chevreul (1) avait extrait du blanc de baleine par saponification un corps susceptible de former des éthers. De plus il avait fait remarquer que la composition de ce corps est telle qu'on peut le représenter, ainsi que l'alcool et l'éther, comme une combinaison d'hydrogène bicarboné et d'eau, d'où le nom d'*éthal* formé des premières syllabes des mots *éther* et *alcool*. Ce corps fut comparé aux alcools éthylique et méthylique (2); MM. Dumas et Péligot trouvèrent qu'il est susceptible de fournir un carbure d'hydrogène analogue à l'éthérène, mais huit fois plus condensé, l'*éthalène* ou *cétène*, $C^{32}H^{32}$, des éthers composés analogues à ceux des deux alcools, un acide par oxydation analogue aux acides acétique et formique, etc.; ils constatèrent, en résumé, que l'éthal est l'origine d'une troisième série semblable aux deux premières, la *série éthalique*; on le désigna dès lors sous le nom d'*alcool éthalique*.

La route était tracée. L'alcool se trouvait le type d'une classe de corps organiques qui reproduisent avec une fidélité remarquable toutes ses réactions. Et, chose bien digne d'attention, ces rapprochements faits alors sur un nombre relativement restreint de composés, devaient trouver leur justification dans chaque découverte nouvelle de la science.

Des recherches de MM. Cahours (3), Dumas et Stas (4) et Balard (5) vinrent bientôt démontrer qu'à la liste des trois corps qui précèdent, on devait en joindre un quatrième, l'*alcool amylique*. Ce corps déjà signalé par Scheele en 1785, et qui existe dans les produits de la fermentation alcoolique de certaines matières végétales, l'orge et la pomme de terre notamment, était désigné sous le nom d'*huile de pomme de terre*. Il avait été étudié précédemment par Pelletan (6) qui le premier, sans reconnaître toutefois sa nature, avait indiqué qu'il possède la propriété de former des éthers par l'action des acides, puis par M. Dumas (7) qui avait fixé sa composition, $C^{10}H^{12}O^{2}$.

---

(1) Chevreul. — *Loc. cit.*

(2) Dumas et Péligot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LXII, p. 5 (1836).

(3) Cahours. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LXX, p. 81 (1839); T. LXXV, p. 193 (1840).

(4) Dumas et Stas. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LXXIII, p. 128 (1840).

(5) Balard. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XII, p. 294 (1844).

(6) Pelletan. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. XXX, p. 221 (1825).

(7) Dumas. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LVI, p. 314 (1834).

L'exactitude des vues de MM. Dumas et Péligot se trouvait donc démontrée.

Dès lors, les alcools nouveaux se multiplièrent de plus en plus, M. Brodie retira de la cire d'abeilles (1) et de la cire de Chine (2), l'*alcool cérotique*, $C^{54}H^{56}O^2$ et l'*alcool myricique* $C^{60}H^{62}O^2$, tous deux voisins de l'éthal : MM. Chancel (3) et Wurtz (4) séparèrent des produits de la fermentation alcoolique les *alcools propylique* et *butylique*, $C^6H^8O^2$ et $C^8H^{10}O^2$; M. Bouis (5) obtint dans la réaction des alcalis sur l'huile de ricin, l'*alcool caprylique*, $C^{16}H^{18}O^2$; etc., etc. Tous ces alcools ainsi que leurs dérivés diffèrent les uns des autres par un certain nombre de fois C^2H^2, de telle manière qu'ils forment une série régulière dans laquelle on peut en quelque sorte prévoir les termes encore inconnus. Ce dernier point fut surtout établi par Gerhardt.

III.

Une découverte, sinon plus intéressante, au moins plus imprévue, fut celle de l'*alcool benzylique* faite par M. Cannizzaro (6). L'existence de ce corps dont la composition peut être représentée par la formule $C^{14}H^8O^2$, et dont la fonction alcoolique est parfaitement caractérisée, montrait que les composés organiques qui diffèrent de l'alcool éthylique par un certain nombre de fois C^2H^2, ne sont pas les seuls qui soient susceptibles de jouer le rôle d'alcools ; que la fonction alcool, autrement dit, n'est pas propre aux corps de la *série grasse*, comme on appelait dès lors l'ensemble des homologues de l'alcool ordinaire. A côté des alcools saturés d'hydrogène, apparaissait une autre série d'alcools non saturés d'hydrogène. L'alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$ diffère en effet, par huit équivalents d'hydrogène en moins, de l'alcool $C^{14}H^{16}O^2$ qui lui correspond dans la série grasse.

D'autre part, cette découverte venait donner une nouvelle exten-

---

(1) Brodie. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXVII, p. 201 (1848).
(2) Brodie. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXI, p. 144 (1849).
(3) Chancel.—*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXVIII, p. 410 (1852).
(4) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLII, p. 129 (1854).
(5) Bouis. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLIV, p. 77 (1855).
(6) Cannizzaro. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXIII, p. 129 (1853).

sion au mot alcool; elle prouvait que les alcools peuvent présenter en dehors des propriétés propres à la fonction chimique qu'ils possèdent, des caractères beaucoup plus variés qu'on ne l'avait cru jusqu'à ce moment.

Les divers points de vue qui précèdent ne concouraient pas seuls à donner de l'importance aux recherches de M. Cannizzano : la méthode au moyen de laquelle il avait produit l'alcool benzylique était applicable à d'autres cas, et pouvait conduire à la préparation de nouveaux alcools.

Cette méthode consiste à faire la réaction inverse de celle par laquelle on transforme un alcool en aldéhyde : une aldéhyde se formant par la déshydrogénation d'un alcool, ou, ce qui revient au même, par son oxydation,

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + H^2O^2,$$

on peut, en fixant sur elle de l'hydrogène, la transformer en alcool correspondant :

$$\underset{\text{aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + H^2 = \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2}.$$

Il suffit, pour opérer cette hydrogénation, de faire agir l'hydrate de potasse sur l'aldéhyde :

$$\underset{\text{aldéhyde benzylique}}{2\,C^{14}H^6O^2} + KO,HO = \underset{\text{alcool benzylique}}{C^{14}H^8O^2} + \underset{\text{benzoate de potasse}}{C^{14}H^5KO^4}.$$

Une telle observation ne devait donc pas rester sans conséquences.

De même que M. Cannizzaro avait transformé l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzylique en alcool correspondant, de même M. Kraut (1) transforma l'essence de cumin ou aldhéhyde cuminique en *alcool cuminique*, $C^{20}H^{14}O^2$, homologue de l'alcool benzylique.

On savait donc, étant donnée une aldéhyde dont l'alcool correspondant était inconnu, obtenir cet alcool.

---

(1) KRAUT. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCII, p. 66 (1854).

Ajoutons immédiatement, pour en finir avec cet ordre d'idées, que le nombre des séries d'alcools non saturés d'hydrogène s'est beaucoup étendu depuis. L'*alcool allylique* $C^6H^6O^2$, et l'*alcool acétylique* $C^4H^4O^2$, découverts, l'un par MM. Cahours et Hoffmann (1), l'autre par M. Berthelot (2), font partie d'une série de ce genre. Ils diffèrent de l'alcool propylique et de l'alcool ordinaire par deux équivalents d'hydrogène en moins; il en résulte pour eux des propriétés spéciales sur lesquelles je n'ai pas à insister ici.

De même, M. Berthelot a établi (3) que le camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$, est un véritable alcool moins hydrogéné encore et qui diffère de son correspondant dans la série grasse par $2H^2$; que la cholestérine, $C^{52}H^{44}O^2$, est également un alcool (4) renfermant $4H^2$ de moins que l'alcool saturé d'hydrogène correspondant, etc.

L'existence de ces alcools de formules si diverses prouve que la fonction alcoolique ne peut se reconnaître à l'inspection de la composition des corps, aux analogies plus ou moins grandes qui existent entre leurs formules et celles des alcools connus; elle montre que le seul caractère générique des alcools est la faculté de se combiner directement aux acides avec élimination d'eau et formation d'éthers; de plus, elle justifie parfaitement la définition généralement admise que nous avons rapportée plus haut.

IV.

En 1854, M. Berthelot (5) publia sur la synthèse des corps gras naturels un travail d'une importance capitale qui a imprimé à la question des alcools un avancement inattendu. Tous les alcools que nous avons cités jusqu'ici, en effet, ne peuvent saturer, en formant des éthers, qu'un seul équivalent d'un acide monobasique. Or dans

---

(1) Cahours et Hofmann. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XLII, p. 217. — *Annales de Chimie et de Physique*, T. L, p. 432 (1856).

(2) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXVII, p. 52 (1860).

(3) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LVI p. 78 (1859).

(4) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LVI, p. 54 (1859).

(5) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLI, p. 216 (1854); T. LII, p. 428 (1858).

le mémoire en question, M. Berthelot a démontré qu'il peut exister des alcools capables de saturer, en formant des éthers, soit plusieurs équivalents d'un acide monobasique, soit un acide polybasique.

Dans ses recherches sur les corps gras, M. Chevreul, dès une époque où le mot alcool ne s'appliquait qu'à une seule substance, avait comparé ces corps neutres aux éthers composés. Il avait fait voir que de même que les éthers composés ne sont pas acides et se réduisent, quand on les traite par la potasse, en alcools et en acides, de même « la phocénine et la butyrine, qui ne sont pas acides, « donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et de la « glycérine..... D'après ces analogies, n'a-t-on pas quelques raisons « pour considérer la phocénine et la butyrine comme des combinai- « sons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou plutôt d'une « substance formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène qui, en « fixant de l'eau, constitue la glycérine. » Cependant M. Chevreul ne voyait là que des hypothèses, car il ajoutait : « Les conjectures.... « relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs « espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne « pourra guère démontrer complétement (1). »

Ces vues de M. Chevreul furent confirmées d'abord par les recherches de M. Pelouze sur les *acides glycérisulfurique* et *glycériphosphorique* (2), acides comparables, jusqu'à un certain point, aux acides viniques, c'est-à-dire aux éthers acides formés par les alcools avec les acides polybasiques, puis par des travaux de MM. Dumas et Stas (3) relatifs à l'action de la potasse sur la glycérine, et de MM. Pelouze et Gélis (4) relatifs à celle de l'acide butyrique sur le même corps, action qui donne naissance à un corps neutre. Toutefois ce corps neutre n'est pas de la butyrine comme les auteurs l'avaient supposé d'abord, car il contient les éléments de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique employés dans sa formation (5).

(1) Chevreul. — *Recherches sur les corps gras*, p. 444 (1823).

(2) Pelouze. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXIII, p. 21 (1836). — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXI, p. 720 (1845).

(3) Dumas et Stas. — *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXXIII, p. 148 (1840).

(4) Pelouze et Gélis. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. X, p. 455 (1844).

(5) M. Berthelot a fait voir depuis que ce corps renferme principalement de la butyro-dichlor-

Toutefois le doute était resté dans tous les esprits sur la fonction chimique de la glycérine. Tous les alcools connus ne renfermaient que deux équivalents d'oxygène, la glycérine en contenait six; si on cherchait à pousser plus loin que ne l'avait fait M. Chevreul la comparaison des éthers et des corps gras, on se trouvait arrêté par des différences tellement grandes qu'on était tenté de repousser toute assimilation; enfin les réactions de la glycérine s'écartaient en beaucoup de points de celles des alcools.

Et cependant la glycérine est bien en réalité un alcool, mais un alcool doué de propriétés spéciales qui en font un être à part à côté des autres alcools précédemment connus. C'est précisément ce qu'a démontré M. Berthelot. M. Chevreul avait fixé la composition des corps gras neutres par ses recherches analytiques; M. Berthelot appliquant les méthodes de synthèse dont il venait d'introduire l'usage en chimie, reproduisit artificiellement ces mêmes corps gras, fixa leur formule et leur constitution, précisa enfin le caractère alcoolique de la glycérine.

La découverte capitale de M. Berthelot est la suivante:

Si on chauffe un acide gras avec de la glycérine, l'acide stéarique par exemple, on obtient une combinaison de ces deux corps, combinaison qui est neutre tout comme la stéarine des corps gras naturels, qui est susceptible de se dédoubler comme elle par la saponification en acide stéarique et en glycérine, mais qui en diffère cependant par un point essentiel, la composition: elle renferme une plus grande quantité de glycérine et une moins grande quantité d'acide. Ce nouveau corps, au contraire, est en tout comparable à un éther composé ordinaire: il résulte de l'union d'un équivalent d'acide à un équivalent de glycérine, avec élimination d'un double équivalent d'eau.

Mais il y a plus; si on chauffe cet éther avec une nouvelle quantité d'acide stéarique, un second composé neutre se produit, composé plus riche en acide que le premier, mais moins riche cependant que la stéarine naturelle. Ce second corps résulte en somme de l'u-

---

hydrine, composé dont la constitution ne pouvait être comprise à cette époque. — Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. II, p. 48.

nion de deux équivalents d'acide à un équivalent de glycérine, avec élimination de deux doubles équivalents d'eau.

Enfin, par une troisième action de l'acide stéarique, on peut préparer un troisième composé neutre qui présente exactement la même composition et les mêmes propriétés que la stéarine naturelle. Il provient de l'union de trois équivalents d'acide à un équivalent de glycérine avec élimination de trois doubles équivalents d'eau. Ce corps chauffé à son tour avec de l'acide stéarique ne subit aucune modification; l'action de l'acide stéarique sur la glycérine est en quelque sorte épuisée.

Et si au lieu de l'acide stéarique on emploie tout autre acide monobasique, on arrive toujours à produire trois ordres de composés analogues aux précédents, renfermant 1, 2, 3 équivalents d'acide pour un seul équivalent de glycérine, moins 1, 2, 3 doubles équivalents d'eau.

En dehors de l'intérêt philosophique qui s'attache à la reproduction des substances naturelles propres aux corps organisés, cette découverte a, au seul point de vue de la science chimique, une importance extrême. N'en résulte-t-il pas, en effet, que la glycérine est un alcool spécial, tel qu'un seul équivalent peut saturer trois équivalents d'acides; que, tandis que les alcools ordinaires ne peuvent former avec les acides qu'une seule série d'éthers neutres, la glycérine peut en donner trois par son union avec 1, 2, 3 équivalents d'acide? Bien plus, au lieu de faire agir plusieurs fois un même acide sur la glycérine, on peut lui combiner successivement trois acides différents et produire ainsi une multitude presque infinie de composés.

M. Berthelot exprima ce résultat de son travail en disant que la glycérine est un *alcool triatomique* (1). Une idée complétement neuve se trouvait donc introduite dans la science, celle des *alcools polyatomiques ;* il était démontré qu'il existe des alcools dont la molécule est capable de jouer plusieurs fois le rôle des alcools précédemment connus, de saturer à la fois plusieurs équivalents d'un acide monobasique, etc.

---

(1) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique,* T. XLVIII, p. 297 (1856); 3e série, T. LII, p. 428 (1858).

Les conséquences d'une semblable découverte ne pouvaient tarder à se développer.

Peu de temps après, en effet, M. Wurtz (1) fit connaître un nouvel alcool polyatomique. le *glycol, alcool diatomique.*

« Ayant été conduit, dit M. Wurtz (2), à envisager la trichlorhy-« drine (éther chlorhydrique de la glycérine) comme le trichlorure « d'un radical triatomique, je me suis demandé s'il n'existait pas en « chimie organique des composés chlorés possédant une constitution « analogue à celle de la trichlorhydrine, et avec lesquels on pourrait « former artificiellement des alcools triatomiques par des procédés « semblables à ceux à l'aide desquels on peut régénérer la glycérine « avec la trichlorhydrine. » Après plusieurs recherches infructueuses effectuées sur divers composés qui lui avaient paru susceptibles de remplir cette condition, M. Wurtz eut l'idée de faire les mêmes essais pour des composés chlorés pouvant former artificiellement non plus des alcools triatomiques, mais des alcools diatomiques, et il choisit tout d'abord la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$. Mais ayant remarqué dans des travaux antérieurs que les composés bromés et iodés se prêtent beaucoup mieux que les composés chlorés correspondants aux transformations du genre de celles qu'il voulait tenter, il fit une première expérience avec l'iodure d'éthylène, $C^4H^4I^2$. Ce corps, en réagissant sur une solution alcoolique de nitrate d'argent, forma de l'iodure d'argent et l'éther dinitrique d'un alcool diatomique, lequel éther, saponifié par la potasse, fournit l'alcool diatomique lui-même, le *glycol.* M. Wurtz perfectionna sa méthode, remplaça le nitrate d'argent par l'acétate, l'iodure d'éthylène par le bromure, etc., mais sans jamais en modifier les réactions fondamentales.

$$\underset{\text{bromure d'éthylène}}{C^4H^4Br^2} + \underset{\text{acétate d'argent}}{2\,(C^4H^3AgO^4)} = \underset{\text{bromure d'argent}}{2\,AgBr} + \underset{\text{éther diacétique du glycol.}}{C^4H^4(C^4H^3O^4)^2}$$

$$\underset{\text{éther diacétique du glycol}}{C^4H^4(C^4H^3O^4)^2} + \underset{\text{potasse}}{2\,KO,HO} = \underset{\text{acétate de potasse}}{2\,(C^4H^3KO^4)} + \underset{\text{glycol}}{C^4H^6O^4}$$

Une conséquence naturelle de la découverte du glycol était l'ap-

---

(1) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, T. LV, p. 400 (1859).

(2) Wurtz. — *Leçons professées en 1860 devant la Société chimique de Paris,* p. 106.

plication de la méthode employée à tous les homologues de la liqueur des Hollandais. Si en effet la liqueur des Hollandais qui dérive de l'alcool éthylique, peut fournir le glycol, il en résulte qu'à chaque alcool monoatomique auquel correspond un homologue du chlorure d'éthylène doit correspondre aussi un alcool diatomique :

$C^{2n}H^{2n}Br^2$	$C^{2n}H^{2n}H^2O^2$	$C^{2n}H^{2n}H^2O^4$
carbure bromé	alcool	glycol

L'expérience justifia cette prévision, et le glycol devint le type d'une foule d'alcools analogues capables de saturer deux équivalents d'un acide monobasique, en perdant deux molécules d'eau.

Déjà, dès 1856, dans un mémoire relatif aux combinaisons mannitiques (1), M. Berthelot avait généralisé la théorie des alcools polyatomiques. En combinant la *mannite* avec six équivalents d'acide monobasique, il avait établi que cette matière sucrée est un véritable *alcool hexatomique.* Reproduisant ensuite les mêmes expériences avec la plupart des autres sucres et même avec les matières amylacées, il avait vu dans une série de recherches très-importantes (2) que toutes ces substances sont également des alcools polyatomiques. Il était même arrivé à exposer des méthodes générales au moyen desquelles on peut reconnaître qu'un principe déterminé, soit naturel, soit artificiel, jouit des propriétés qui caractérisent les alcools.

Par l'application de ces méthodes, M. Berthelot avait pu dénoncer la fonction alcoolique dans une foule de substances organiques parmi lesquelles l'*érythrite*, la *dulcite*, la *pinite*, la *quercite*, etc.

Plus récemment, M. V. de Luynes, dans ses recherches sur les principes colorants des lichens à orseille, a repris l'étude de l'une des substances précédentes, l'érythrite, et en a fixé la formule. Il a reconnu que c'est en effet un alcool, et un alcool tétratomique.

Si dès maintenant, et sans pousser plus loin les citations, on veut se rendre compte de l'intérêt qui s'attache au progrès apporté à la théorie des alcools par l'ensemble des travaux que nous venons de citer, il suffit de considérer que chaque alcool polyatomique pou-

---

(1) Berthelot. — *Loc. cit.*
(2) Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. II, p. 65 et suiv. (1860).

vant reproduire plusieurs fois toutes les combinaisons d'un alcool monoatomique, est l'origine d'une multitude de dérivés dont le nombre seul dépasse ce qu'il est possible d'imaginer.

Cependant il y a plus encore : M. Berthelot a montré que l'existence des alcools polyatomiques a une autre conséquence tout aussi remarquable, puisqu'elle entraîne une extension nouvelle de la signification du mot alcool. Cette conséquence est la suivante.

Si les alcools polyatomiques peuvent reproduire plusieurs fois les réactions des alcools monoatomiques, ils peuvent aussi, et ce n'est pas la moins curieuse de leurs propriétés, subir en même temps plusieurs des transformations diverses qu'exercent différents agents : se transformer pour l'une de leurs atomicités en acide, pour une autre en éther, pour une troisième en aldéhyde, etc. D'une semblable accumulation de réactions variées, il résulte des corps possédant à la fois plusieurs des fonctions chimiques engendrées par chacune d'elles ; de telle sorte que si toutes les atomicités n'ont pas été saturées, si, autrement dit, le produit a conservé, même par une seule de ses atomicités, la fonction alcoolique, il est devenu un alcool capable de jouer simultanément plusieurs rôles différents, par exemple d'être à la fois alcool et acide, ou alcool et éther, ou alcool, éther et aldéhyde, etc. ; en un mot, il est devenu ce que l'on a appelé un *alcool à fonction mixte*.

Ces considérations, je le répète, présentent un grand intérêt. Non-seulement elles ont permis de se rendre compte de la nature d'une foule de substances organiques pour lesquelles cela avait été impossible jusqu'alors, mais encore elles ont conduit à prévoir une multitude innombrable de composés extrêmement variés.

V.

Jusqu'ici l'œuvre des chimistes avait consisté surtout à tracer à grands traits les principaux caractères des alcools. Pendant que les savants éminents que nous avons cités publiaient leurs travaux et définissaient ainsi la fonction chimique *alcool*, d'autres étudiaient les corps qui possèdent cette fontion, et contribuaient pour une large part au progrès de la science. Toutefois un des côtés de la question

avait été forcément négligé. Je veux parler de l'isomérie dans les alcools.

A la vérité M. Berthelot avait reconnu la fonction alcoolique à plusieurs corps doués de la même composition, la mannite et la dulcite, par exemple, qui correspondent à la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$, ou bien la pinite et la quercite dont la formule commune est $C^{12}H^{12}O^{10}$, ou bien encore les alcools campholiques, dont la composition peut être représentée par la relation $C^{20}H^{18}O^{2}$. Mais tous ces isomères ne présentaient pas des propriétés physiques notablement différentes.

D'ailleurs ce n'est que depuis un très-petit nombre d'années qu'on a pu, en faisant usage des méthodes synthétiques récemment introduites dans la pratique, s'occuper des recherches fines et délicates qu'exige l'étude de l'isomérie en général.

C'est à M. Wurtz, que l'on doit la découverte du premier cas bien caractérisé d'isomérie dans les alcools. Cette découverte présente un si grand intérêt, elle exerce une influence si considérable sur les recherches dont les alcools sont aujourd'hui l'objet, que je me permettrai d'y insister.

M. Berthelot avait montré (1) que lorsqu'on fixe une molécule d'eau, H^2O^2, sur l'éthylène, C^4H^4, on obtient l'alcool éthylique :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2$$

et de même, que lorsqu'on fixe H^2O^2 sur le propylène, C^6H^6, on obtient l'alcol propylique :

$$C^6H^8O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Pour réaliser cette fixation qui, il faut l'ajouter, était la réalisation de l'hypothèse de MM. Dumas et Boulay sur la constitution des alcools (voir page 10), il avait indiqué plusieurs méthodes générales, et notamment l'action des hydracides qui forment directement des éthers, lesquels peuvent être ensuite saponifiés et transformés en alcools.

M. Wurtz (2), en faisant des expériences analogues sur l'amylène,

(1) M. Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, XLIII, p. 385 et 399 (1855) ; T. LI, p. 81 (1857); T. LXI, p. 456 (1860).

(2) Wurtz. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LV, p. 370 (1862).

$C^{10}H^{10}$, vit que l'alcool qui résulte de l'hydratation de ce carbure diffère de l'alcool amylique produit dans la fermentation. Par la combinaison de l'amylène avec l'acide iodhydrique il obtint un iodhydrate d'amylène isomérique avec l'éther amyliodhydrique. Le premier bout à 130° et est beaucoup moins stable que le second qui bout à 146°. Chacun de ces deux composés traité par l'oxyde d'argent humide se décompose en donnant de l'iodure d'argent et un alcool présentant la composition $C^{10}H^{12}O^2$

$$C^{10}H^{11}I + AgO + HO = C^{10}H^{12}O^2 + AgI;$$

mais les alcools obtenus dans les deux cas sont différents.

D'ailleurs par la réaction de l'éther amyl-iodhydrique et de l'iodhydrate d'amylène sur l'acétate d'argent, M. Wurtz prépara deux éthers acétiques différents; de même il trouva le bromhydrate d'amylène différent de l'éther amyl-bromhydrique, etc. En un mot il établit avec certitude que l'alcool amylique d'hydratation est différent de l'alcool amylique de fermentation.

Les mêmes recherches répétées par MM. Vanklyn et Erlenmeyer (1) sur l'*hexylène*, $C^{12}H^{12}$, permirent encore à M. Wurtz d'établir que l'alcool hexylique d'hydratation, $C^{12}H^{14}O^2$, ou hydrate d'hexylène, est isomérique avec l'alçool caproïque de M. Faget (2).

M. Berthelot reprenant alors (3) l'étude des alcools d'hydratation qu'il avait obtenus comme il a été dit plus haut, reconnut que l'alcool propylique d'hydratation est en effet différent de l'alcool propylique de M. Chancel, mais au contraire que l'alcool éthylique d'hydratation est identique avec l'alcool éthylique de fermentation.

Presque à la même époque, M. de Luynes (4), en étudiant le butylène qu'il venait de retirer de l'érythrite, constata que ce carbure donne également, par fixation d'une molécule d'eau, un alcool, un hydrate de butylène, $C^8H^{10}O^2$, isomérique avec l'alcool butylique de fermentation.

(1) Wanklyn et Erlenmeyer. — *Zeitschrift fur Chemie und Pharmacie*, T. VI, p. 274 (1863).
(2) Faget. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXVII, p. 730 (1853).
(3) Berthelot. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVII, p. 797 (1864).
(4) V. de Luynes. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. II, p. 5 (1864).

Ainsi, une chose curieuse se trouvait démontrée : si on fixe une molécule d'eau sur les carbures d'hydrogène de formule $C^{2n}H^{2n}$, on obtient des alcools qui sont isomériques avec les alcools de fermentation, à l'exception toutefois de l'alcool éthylique qui est le même dans les deux cas.

Considérant que ces nouveaux alcools sont beaucoup moins stables que les premiers, qu'ils se dédoublent avec la plus grande facilité en leurs générateurs, eau et carbure, et qu'ils présentent certaines réactions différentes de celles produites par les alcools de fermentation, considérant en un mot qu'ils sont isomères avec les alcools proprement dits, M. Wurtz proposa de désigner ces hydrates de carbures d'hydrogène sous le nom de *pseudo-alcools.*

Toutefois il est utile d'ajouter que si on admet pour les alcools la définition que nous avons donnée au commencement du présent travail, ces composés doivent être considérés comme de véritables alcools; s'ils diffèrent, ils est vrai, de leurs isomères par plus d'un point, ils possèdent la propriété caractéristique de la fonction alcool, ils produisent des éthers et de l'eau par leur combinaison avec les acides.

Poussant plus loin ses déductions, M. Wurtz a cherché à réaliser avec les glycols des cas d'isomérie du même genre, et il y a réussi (1). Il est parvenu à préparer au moyen du diallyle découvert par MM. Berthelot et de Luca (2) un dihydrate de diallyle. Ce corps n'est autre chose qu'un glycol d'hydratation; il est par conséquent susceptible de former des éthers à plusieurs équivalents d'acide : un diiodhydrate, un diacétate, un dichlorhydrate, etc.

Il résulte donc des belles recherches de M. Wurtz que le nombre des pseudo-alcools doit être considérable, et que si on ne connaît encore, en fait d'alcools d'hydratation, que des alcools monoatomiques et diatomiques, la même isomérie doit être également possible pour les alcools d'une atomicité plus élevée.

M. Friedel a découvert récemment une nouvelle série d'alcools qui

(1) Wurtz. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. II, p. 161.

(2) Berthelot et de Luca. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XLII, p. 233 (1855).

doivent être distingués de ceux dont nous venons de parler (1). Ces nouveaux alcools tiennent, par leurs allures générales, le milieu entre les alcools de fermentation et les alcools d'hydratation. Il les a désignés sous le nom de *iso-alcools.* On les prépare en faisant agir l'hydrogène naissant sur les acétones. Il est donc vraisemblable qu'à chaque acétone correspondra un iso-alcool, et que la méthode indiquée par M. Friedel conduira à la découverte d'un grand nombre de cas d'isomérie extrêmement intéressants.

Quant à la nature des différences qui séparent les alcools ordinaires des iso-alcools, on peut s'en rendre compte jusqu'à un certain point, si on considère que les acétones engendrent les iso-alcools en fixant de l'hydrogène, exactement de la même manière que les aldéhydes engendrent les alcools proprement dits : les acétones seraient donc les aldéhydes des iso-alcools, comme l'a fait remarquer M. Berthelot (2), et par contre, les relations qui lient ces derniers aux alcools seraient du même ordre que celles qui existent entre les acétones et les aldéhydes.

Enfin, tout dernièrement encore, M. Boutlerow (3) a découvert une quatrième série d'alcools isomères que M. Kolbe a appelés *alcools tertiaires*, en s'appuyant sur des considérations que nous n'avons pas à rapporter ici. Ces alcools tertiaires se produisent par l'action des composés organo-métalliques sur les chlorures des radicaux d'acides monobasiques, puis par l'action de l'eau sur le produit. En faisant agir, par exemple, le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, puis l'eau sur le produit de cette réaction, M. Boutlerow a obtenu un *alcool pseudo-butylique tertiaire*, ou *alcool méthylique triméthylé*, comme il l'a nommé aussi. Cet alcool, dont la composition est représentée par la formule $C^8H^{10}O^2$ est un isomère de l'alcool butylique, de l'hydrate de butylène, et de l'acool iso-butylique.

Par des réactions analogues, M. Boutlerow a préparé ensuite un *alcool pseudo-hexylique tertiaire* $C^{12}H^{14}O^2$, et un *alcool pseudo-octylique tertiaire*, $C^{16}H^{18}O^2$.

---

(1) Friedel. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. III, p. 250 (1865); T. V, p. 322 (1866), et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LIV et LV.

(2) Berthelot. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVII, p. 797 (1864).

(3) Boutlerow. — *Répertoire de Chimie pure*, 1863, p. 582. — *Bulletin de la Société chimique*, (nouvelle série), T. II, p. 106 (1864); T. V, p. 17 (1866).

Quelle est la constitution de ce nouveau groupe d'isomères ? Quelle est même le mécanisme des réactions qui lui donnent naissance? Ce sont là des questions auxquelles il n'est pas possible actuellement de répondre avec certitude. Ce qui n'est pas douteux, c'est que les composés de M. Boutlerow sont susceptibles de former des éthers, et sont par conséquent des alcools : or c'est là seulement ce qu'il nous importe d'établir ici.

En résumé, si ce n'est que depuis fort peu de temps que l'on s'occupe de l'isomérie des alcools, il est du moins établi que sa connaissance devra avoir une influence considérable sur la chimie organique presque tout entière : en même temps, en effet, que le nombre des alcools isomères se multipliera, celui de leurs dérivés devra se multiplier également ; or, nous l'avons dit déjà en citant MM. Dumas et Stas, la découverte d'un alcool nouveau en chimie organique correspond comme importance à celle d'un métal nouveau en chimie minérale.

Si l'isomérie vient compliquer beaucoup l'histoire des alcools, et multiplier presque à l'infini le nombre de ces composés, la substitution paraît devoir conduire à des complications tout aussi nombreuses. C'est du moins ce qui ressort des expériences curieuses publiées depuis quelques années par M. Friedel sur les combinaisons organiques du *silicium*. MM. Friedel et Crafts (1) ont décrit récemment sous le nom d'*hydrate de siliconbudyle* un alcool $C^{16}Si^2H^{20}O^2$, correspondant à un alcool nonylique, $C^{18}H^{20}O^2$, dans lequel deux équivalents de *silicium* sont subtitués à deux équivalents de carbone.

Si, comme il est probable, les composés de ce genre viennent à se multiplier, il y a là l'origine d'une foule d'alcools qui différeraient de ceux dont nous avons parlé jusqu'ici par des éléments divers substitués au carbone, à l'hydrogène et même à l'oxygène.

— Arrivé au terme de cet exposé, je vais résumer en quelques mots les différentes phases qu'a présentées la question qui nous occupe.

Tout d'abord on ne connaissait qu'un seul corps éthérifiable,

---

(1) FRIEDEL ET CRAFTS. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. III (1865).

l'alcool de vin : les premières recherches dont il fut l'objet, eurent pour but d'étudier et de caractériser les réactions auxquelles il donne lieu, et particulièrement la propriété qu'il possède de s'unir aux acides pour former des éthers.

MM. Dumas et Péligot ayant constaté que l'esprit de bois est un corps comparable à l'alcool par la plupart de ses propriétés et de ses réactions, considérèrent l'esprit de bois comme un *deuxième alcool*, l'alcool méthylique. Ils généralisèrent ainsi la signification du mot alcool. Bientôt de nouveaux composés vinrent étendre de plus en plus cette généralisation et augmenter la liste des alcools.

Quelques années après, M. Berthelot, par la découverte des propriétés de la glycérine, montra qu'il peut exister, non-seulement des alcools susceptibles de saturer un seul équivalent d'acide monobasique, comme ceux que l'on avait décrits jusqu'alors, mais encore des alcools qui peuvent en saturer plusieurs équivalents. Il établit ainsi la théorie des *alcools polyatomiques*. Le nombre de ces nouveaux alcools ne tarda pas dès lors à se multiplier, ainsi que cela avait eu lieu précédemment pour les alcools monoatomiques.

Enfin par la découverte des pseudo-alcools, M. Wurtz a fait faire un nouveau pas à la question : il a commencé l'étude de l'isomérie dans les alcools.

CLASSIFICATION DES ALCOOLS.

D'après ce qui a été dit tout à l'heure relativement à l'isomérie dans les alcools, on ne saurait actuellement classer ces corps d'une manière tout à fait satisfaisante. Si en effet des découvertes remarquables ont augmenté beaucoup nos connaissances à leur égard, elles nous ont fait entrevoir aussi un grand nombre de points obscurs dans leur histoire.

Toutefois il résulte du résumé que je viens de faire, que l'on peut tout d'abord diviser les alcools en deux groupes :

1° Les *Alcools à fonction simple*, qui possèdent uniquement la fonction alcoolique et ne peuvent remplir en même temps aucune

autre fonction chimique. Ces composés sont plus ou moins analogues à l'alcool ordinaire : une seule de leurs molécules peut jouer une ou plusieurs fois le rôle d'alcool, mais n'en peut pas jouer d'autre.

2° Les *Alcools à fonction mixte*, qui dérivent d'alcools polyatomiques, dans lesquels une ou plusieurs atomicités ont donné lieu à des réactions diverses, mais qui ont conservé cependant la fonction alcoolique, au moins par une atomicité.

Ces alcools possèdent donc une ou plusieurs fonctions chimiques autres que la fonction alcoolique ; ils peuvent dès lors, tout en jouant le rôle d'alcool, remplir d'autres rôles en même temps.

A ces deux groupes nous en joindrons plus tard un troisième :

3° Les *Phénols* ou *Alcools pyrogénés*, c'est-à-dire corps analogues à l'alcool phénylique et jouissant de propriétés un peu spéciales qui en font une classe à part ; nous en avons dit déjà quelques mots.

Les deux premiers groupes qui viennent d'être indiqués peuvent être eux-mêmes subdivisés ; nous allons les étudier l'un après l'autre.

Alcools à fonction simple.

Considérons d'abord les alcools à fonction simple.

J'ai rapporté plus haut que chaque alcool présente avec certains carbures d'hydrogène des relations très-remarquables sur lesquelles on a basé diverses théories des alcools. Il s'ensuit que la constitution de ces composés est intimement liée à celle des carbures d'hydrogène dont ils peuvent être considérés comme des dérivés.

Or, on distingue actuellement plusieurs classes de carbures d'hydrogène présentant des constitutions très-différentes, quoique ayant la même composition centésimale ; en un mot, on commence à étudier l'isomérie des carbures d'hydrogène.

On sait, par exemple, qu'il est des carbures que l'on désigne par le nom d'*unitaires* et qui sont susceptibles d'être transformés dans tous les composés contenant le carbone au même état de condensation, ainsi que dans ceux qui contiennent cet élément à tous les états de condensation inférieurs. On sait également qu'il est d'autres carbures, les carbures *secondaires*, *tertiaires*, etc., qui ne peuvent être transformés dans tous les composés contenant le carbone au même état de condensation qu'eux, et qui se scindent, sous l'influence des

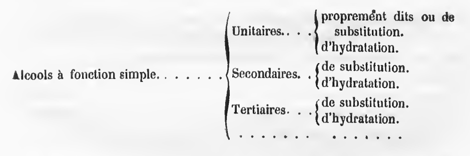
réactifs, en plusieurs carbures plus simples, toujours les mêmes. On a considéré ces composés secondaires, tertiaires, etc., comme résultant de la substitution d'un, deux, trois... carbures à un, deux, trois... équivalents d'hydrogène dans un autre carbure, ce qui explique les dédoublements qu'ils éprouvent. Il est donc devenu nécessaire de faire entre les alcools dérivés des hydrogènes carbonés les mêmes distinctions qu'entre les hydrogènes carbonés eux-mêmes, de les diviser en alcools unitaires, secondaires, tertiaires, etc. Telle est la base de la classification des alcools que nous allons exposer.

Ainsi nous appellerons *alcools unitaires*, ceux qui peuvent être considérés comme dérivant de carbures d'hydrogène unitaires; *alcools secondaires*, ceux qui dérivent de carbures secondaires; *alcools tertiaires*, ceux qui dérivent de carbures tertiaires, etc.

D'autre part, deux alcools unitaires, par exemple, peuvent, quoique ayant la même composition centésimale, différer entre eux par leur mode de dérivation du carbure auquel ils peuvent être rattachés. On a vu que les alcools de fermentation, ou alcools proprement dits, que l'on reproduit par la substitution des éléments de l'eau (H^2O^2) à H^2 dans les carbures unitaires de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$, sont isomériques avec les alcools d'hydratation que l'on obtient en unissant les mêmes éléments de l'eau (H^2O^2) aux carbures unitaires de la forme $C^{2n}H^{2n}$.

Ces deux modes de dérivation sont actuellement les seuls connus qui donnent lieu à des alcools isomériques dans les conditions que nous considérons.

En résumé, on peut diviser les alcools à fonction simple de la manière suivante :


Alcools à fonction simple. . . . . .
- Unitaires. . . .
  - proprement dits ou de substitution.
  - d'hydratation.
- Secondaires. .
  - de substitution.
  - d'hydratation.
- Tertiaires. . .
  - de substitution.
  - d'hydratation.
- . . . .

D'ailleurs chacune des *classes* ainsi obtenues peut être subdi-

visée encore en ***ordres*** d'après l'atomicité des alcools qu'elle renferme, puis en ***familles*** en se basant simplement sur la composition centésimale.

C'est ce que nous allons développer maintenant, tout au moins pour les alcools unitaires.

I. *Alcools unitaires proprement dits ou de substitution.*

La classe des alcools unitaires proprement dits est de beaucoup la plus connue et la mieux étudiée ; c'est également la plus nombreuse.

Les alcools qui la composent sont caractérisés, d'abord par la nature unitaire des carbures auxquels ils se rattachent, puis par leur mode de dérivation de ces carbures.

Ils dérivent, en effet, avons-nous dit, des carbures unitaires de la forme générale $C^{2n}H^{2m}(H^2)^p$, par la substitution des éléments de l'eau (H^2O^2) à H^2.

Leur formule commune est donc $C^{2n}H^{2m}(H^2O^4)^p$.

Si dans cette dernière formule on fait $p = 1$, elle devient $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)$ et correspond aux *alcools monoatomiques*, c'est-à-dire susceptibles de saturer un seul équivalent d'acide monobasique avec élimination d'une seule molécule d'eau (H^2O^2).

Si l'on fait $p = 2$, la même formule devient $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^2$ et correspond aux *alcools diatomiques*, c'est-à-dire susceptibles de saturer deux équivalents d'acide monobasique avec élimination de deux molécules d'eau $(H^2O^2)^2$.

Si $p = 3$, elle devient $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^3$ et correspond aux *alcools triatomiques*, etc.

D'où cette conséquence que les alcools proprement dits peuvent former, d'après leur atomicité, les ordres suivants :

1er *ordre*. — Alcools monatomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)$	dérivés de	$C^{2n}H^{2m}(H^2)$
2e *ordre*. — Alcools diatomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^2$	»	$C^{2n}H^{2m}(H^2)^2$
3e *ordre*. — Alcools triatomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^3$	»	$C^{2n}H^{2m}(H^2)^3$
4e *ordre*. — Alcools trétratomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^4$	»	$C^{2n}H^{2m}(H^2)^4$
5e *ordre*. — Alcools pentatomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^5$	»	$C^{2n}H^{2m}(H^2)^5$
6e *ordre*. — Alcools hexatomiques	$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^6$	»	$C^{2n}H^{2m}(H^2)^6$

On ne connaît pas encore d'alcools doués de plus de six atomicités.

Ajoutons que pour les alcools proprement dits, l'atomicité peut être reconnue au nombre d'équivalents d'oxygène qu'ils contiennent. C'est là une autre conséquence de ce qui précède.

Chacun des six ordres que nous venons d'indiquer peut être encore, comme il a été dit, subdivisé en *familles* d'une manière très-naturelle.

Si, en effet, dans la formule générale des carbures d'hydrogène auxquels nous rapportons les alcools proprement dits $C^{2n}H^{2m}(H^2)^p$, on fait varier la valeur de m, c'est-à-dire le nombre des équivalents d'hydrogène, on aura des relations qui correspondront à des groupes de carbures très-différents, à des groupes de carbures d'autant plus incomplets, d'une atomicité d'autant plus élevée (1), que m sera plus petit. On conçoit donc que ces corps, doués de propriétés diverses, engendreront par substitution des alcools très-différents.

Or, d'un autre côté, on devra toujours observer entre les valeurs de n et de m certaines relations : la valeur maximum de m correspondra aux carbures saturés, autrement dit aux carbures de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$. D'où il suit que l'on ne pourra avoir d'alcools plus hydrogénés que ceux qui dérivent de $C^{2n}H^{2n+2}$ et sont représentés par la relation $C^{2n}H^{2n+2}O^{2p}$.

Ainsi donc, si, dans cette dernière relation, on retranche successivement 2 au nombre des équivalents d'hydrogène $2n+2$, on aura une série de formules qui représenteront chacune une famille d'alcools à radicaux de plus en plus incomplets.

Nous allons donner la liste des alcools proprement dits connus aujourd'hui, en les classant d'après la méthode que nous venons d'indiquer.

1re Classe. — Alcools proprement dits.
$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^p$, dérivés par substitution de $C^{2n}H^{2m}(H^2)^p$.

1er Ordre. — Alcools monoatomiques.

$(p = 1)$ $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)$

(1) Remarquons, en passant, l'origine de la différentiation qui doit être faite entre l'atonicé des alcools et celle des radicaux dont ils dérivent.

1re *Famille.* — ($2m = 2n$). — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

n = 1	Alcool méthylique (1)	$C^2H^4O^2$
n = 2	— éthylique (2)	$C^4H^6O^2$
n = 3	— propylique (3)	$C^6H^8O^2$
n = 4	— butylique (4)	$C^8H^{10}O^2$
n = 5	— amylique (5)	$C^{10}H^{12}O^2$
n = 6	— caproïque (6)	$C^{12}H^{14}O^2$
n = 7	— œnanthylique (7)	$C^{14}H^{16}O^2$
n = 8	— caprylique (8)	$C^{16}H^{18}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
n = 16	— cétylique (9)	$C^{32}H^{34}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
n = 27	— cérotique (10)	$C^{64}H^{66}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
n = 30	— myricique (11)	$C^{60}H^{62}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

2e *Famille.* — $2m = 2n - 2$. — Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$.

n = 1	. . . .	. . . . .
n = 2	Alcool acétylénique (12)	$C^4H^4O^2$.

---

(1) Taylor (1812). — Dumas et Péligot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LVIII, p. 5 (1835).

(2) Connu depuis un temps très-reculé.

(3) Chancel. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXVIII, p. 410 (1852).

(4) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLII, p. 129 (1854).

(5) Scheele (1785). — Cahours. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. LXX, p. 81 (1839); T. LXXV, p. 193 (1840). — Balard. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XII, p. 294 (1844).

(6) Faget. — *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXVII, p. 730 (1853).

(7) Faget. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXVII, p. 730 (1862).

(8) Bouis. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLIV, p. 77 (1855).

(9) Chevreul. — *Recherches sur les corps gras*, p. 171 (1823). — Dumas et Péligot. — *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXII, p. 4 (1836).

(10) Brodie. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXVII, p. 201 (1848).

(11) Brodie. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXI, p. 144 (1849).

On verra plus loin que l'alcool présentant des relations étroites et constantes avec l'acide acétique, ses homologues présentent les mêmes relations avec ceux de l'acide acétique. Il en résulte que si, à la vérité, un certain nombre de termes de la première famille sont inconnus, on peut à coup sûr prévoir l'existence de beaucoup d'entre eux pour lesquels on connaît l'*acide gras* correspondant.

(12) Berthelot. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. L, p. 805. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXVII, p. 52 (1860). — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVIII, p. 977.

n = 3	Alcool allylique (1)	$C^6H^6O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

3e *Famille.* — 2m = 2n — 4. — Formule générale $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 10	Alcool campholique (2)	$C^{20}H^{18}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

4e *Famille.* — 2m = 2n — 6. — Formule générale $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

. . . .	. . . .	. . . . . .

5e *Famille.* — 2m = 2n — 8. — Formule générale $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

. . . .	. . . .	. . . .
n = 7	Alcool benzylique (3)	$C^{14}H^8O^2$
n = 8	— toluique (4)	$C^{16}H^{10}O^2$
. . . .	. . . .	. . . .
n = 10	— cuminique (5)	$C^{20}H^{14}O^2$
. . . .	. . . .	. . . .
n = 18	— sycocérilique (6)	$C^{36}H^{30}O^2$
. . . .	. . . .	. . . .

6e *Famille.* — 2m = 2n — 10. — Formule générale $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

. . . .	. . . .	. . . .
n = 9	Alcool cinnamique (7)	$C^{18}H^{10}O^2$
. . . .	. . . .	. . . .
n = 26	— cholestérique (8)	$C^{52}H^{44}O^2$
. . . .	. . . .	. . . .

---

(1) Zinin. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCVI, p. 361 (1855). — Cahours et Hofmann. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XLII, p. 217 (1856).

(2) Pelouze. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XI, p. 369 (1840). — Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. I, p. 145 (1860).

Il résulte de recherches récontes de M. Berthelot sur les carbures de la série aromatique que plusieurs des alcools que je cite plus loin, campholique, benzylique, toluique, cuminique, sycocérilique et cinnamique, lesquels appartiennent à cette série, sont très-probablement des alcools secondaires ou tertiaires. Toutefois, comme la constitution de ces corps n'est pas encore directement établie, je les laissorai dans cette classe d'alcools où on les place d'ordinaire.

(3) Cannizzaro. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXVIII, p. 129 (1853).

(4) Cannizzaro. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXVIII, p. 129 (1853).

(5) Kraut. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCII, p. 66 (1854).

(6) Warren de la Rue et H. Muellen. — *Proceedings of the royal Society*, T. X, p. 298 (1859).

(7) Simon. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XXXI, p. 265 (1839). — Limpricht. — *Handbuch der Chemie von* Gmelin (*Forsetzung*), T. VI, p. 612 (1858).

(8) Conradi (1775). — Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLI, p. 440 1848). — De Luynes. — *Loc. cit.*

2e Ordre. Alcools diatomiques.

$(p = 2)$ $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^2$

1re *Famille*. — $2m = 2n - 2$. — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^4$.

$n = 1$	. . . .	. . . . .
$n = 2$	Glycol éthylique (1)	$C^4H^6O^4$
$n = 3$	— propylique (2)	$C^6H^8O^4$
$n = 4$	— butylique (3)	$C^8H^{10}O^4$
$n = 5$	— amylique (4)	$C^{10}H^{12}O^4$
$n = 6$	— hexylique (5)	$C^{12}H^{14}O^4$
$n = 7$	. . . .	. . . . .
$n = 8$	— caprylique (6)	$C^{16}H^{18}O^4$
. . . .	. . . .	. . . . .

3e Ordre. Alcools triatomiques.

$(p = 3)$ $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^3$

1re *Famille*. — $2m = 2n - 4$. — Formulo générale $C^{2n}H^{2n+2}O^6$.

. . . .	. . . .	. . . . .
$n = 3$	Glycérine (7)	$C^6H^8O^6$
. . . .	. . . .	. . . . .
$n = 5$	Glycérine amylique (8)	$C^{10}H^{12}O^4$
. . . .	. . . .	. . . . .

4e Ordre. Alcools tétratomiques.

$(p = 4)$ $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^4$

1re *Famille*. — $2m = 2n - 6$. — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^8$.

. . . .	. . . .	. . . . .
$n = 4$	Erythrite (9)	$C^8H^{10}O^8$
. . . .	. . . .	. . . . .

---

(1) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 400 (1859).
(2) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 438 (1859).
(3) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 452 (1859).
(4) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 458 (1859).
(5) Wurtz.—*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (1864).
(6) P. de Clermont *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (1865).
(7) Scheele. — *Sammtliche Werke*, T. II, p. 355 (1793). — Berthelot. — *Loc. cit.*
(8) Bauer.
(9) Stenhouse. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXVIII, p. 78, et T. LXX, p. 225 1848). — De Luynes. — *Loc. cit.*

5e Ordre. Alcools pentatomiques.

$$(p = 5) \quad C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^5$$

1re *Famille.* — 2m = 2n — 8. — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^{10}$.

. . . .	. . . .	. . . . .

2e *Famille.* — 2m = 2n — 10. — Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 6	Pinite (1)	$C^{12}H^{12}O^{10}$
	Quercite (2)	$C^{12}H^{12}O^{10}$
. . . .	. . . .	. . . . .

6e Ordre. Alcools hexatomiques.

$$(p = 6) \quad C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^6$$

1re *Famille.* — 2m = 2n — 10. — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^{12}$.

n = 6	Mannite (3)	$C^{12}H^{14}O^{12}$
	Dulcite (4)	$C^{12}H^{14}O^{12}$
. . . .	. . . .	. . . . .

2e *Famille.* — 2m = 2n — 12. — Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^{12}$.

n = 6	Glucose (5)	$C^{12}H^{12}O^{12}$
	Lévulose (6)	$C^{12}H^{12}O^{12}$
	Maltose (7)	$C^{12}H^{12}O^{12}$
	Galactose (8)	$C^{12}H^{12}O^{12}$
. . . .	. . . .	. . . . .

(1) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLVI, p. 76 (1856).

(2) Dessaignes. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXXIII, p. 308 et 462 (1851).

La pinite et la quercite sont, à n'en pas douter, des alcools pentatomiques. Il est moins certain que ces sucres soient des alcools unitaires proprement dits. Ce n'est donc qu'en faisant cette restriction que nous les plaçons ici.

(3) Proust. — *Annales de Chimie*, T. LVII, p. 143 (1806). — Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. II, p. 167 (1860).

(4) Laurent. — *Compte rendu des travaux de Chimie* (1850), p. 364 (1851), p. 29. — Berthelot. — *Loc. cit.*

(5) Lowitz. — (1792.) — Berthelot. — *Loc. cit.*

S'il est parfaitement démontré que les glucoses sont des alcools hexatomiques, il n'est pas aussi bien établi que ces corps se rattachent aux alcools unitaires proprement dits; il est probable que le plus grand nombre d'entre eux, sinon tous, doivent être rangés parmi les isomères de ces alcools. C'est donc faute de renseignements sur la nature des carbures dont ils dérivent que nous les plaçons ici.

(6) Dubrunfaut. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XXV, p. 308 (1847). — Berthelot. — *Loc. cit.* (Voir note 5).

(7) Biot. — Berthelot. — *Loc. cit.* (Voir note 5).

(8) Pasteur. — Berthelot. — *Loc. cit.* (Voir note 5).

On voit par la liste précédente que le nombre des alcools proprement dits est considérable, et que celui des alcools inconnus dont on peut prévoir l'existence est plus considérable encore. On voit de plus que quelques-uns des corps que nous y avons rangés sont encore trop peu connus pour qu'on puisse leur assurer avec certitude une place dans une classification; et cependant, ainsi que je l'ai fait observer en commençant, cette classe d'alcools est la mieux étudiée actuellement.

II. *Alcools unitaires d'hydratation.*

Nous venons d'établir que les alcools proprement dits dérivent de carbures unitaires par substitution des éléments de l'eau à l'hydrogène. Les alcools d'hydratation qui sont isomères avec les premiers résultent de l'addition de l'eau à des carbures unitaires également, mais qui diffèrent des précédents par de l'hydrogène en moins.

La méthode que nous venons de suivre pour classer les alcools proprement dits s'applique avec une égale facilité aux alcools d'hydratation ou *pseudo-alcools.*

Les pseudo-alcools étant représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^p$, il suffira de faire varier dans cette relation les valeurs de p et de m pour avoir les formules qui correspondent aux différentes classes de ces composés.

Pour la raison indiquée précédemment (page 32) à propos de la première classe d'alcools, les valeurs maximum de m, et de p seront telles que $2m + 2p = 2n + 2$, ou autrement dit correspondront à la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^{2p}$ pour les alcools.

Si donc, dans cette relation ou dans une autre équivalente, nous donnons à p pour valeurs successives les nombres 1, 2, 3, 4..., nous aurons les formules représentant les différents ordres d'alcools d'hydratation, monoatomiques, diatomiques, etc. Diminuant ensuite progressivement dans ces formules le nombre des équivalents d'hydrogène, nous aurons les familles qui composent chacun de ces ordres.

Cette classification est tellement calquée sur celle des alcools proprement dits que les alcools d'hydratation d'une famille quelconque sont isomères avec les alcools proprement dits de la famille correspondante.

2e Classe. Alcools d'hydratation.

$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)^p$, dérivés de $C^{2n}H^{2m}$ par addition de $(H^2O^2)^p$.

1er Ordre. Alcools monoatomiques.

$(p = 1)$ $C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)$

1re *Famille.* — $2m = 2n$. — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

$n = 1$	. . . .	. . . . .
$n = 2$	Hydrate d'éthylène (1)	$C^4H^6O^2$
$n = 3$	— de propylène (2)	$C^6H^8O^2$
$n = 4$	— de butylène (3)	$C^8H^{10}O^2$
$n = 5$	— d'amylène (4)	$C^{10}H^{12}O^2$
$n = 6$	— d'hexylène (5)	$C^{12}H^{14}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
$n = 8$	— de caprylène (6)	$C^{16}H^{18}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

2e *Famille.* — $2m = 2n - 2$. — Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$.

$n = 1$	. . . .	. . . . .
$n = 2$	Hydrate d'acétylène (7)	$C^4H^4O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

On ne connaît pas d'alcool d'hydratation polyatomique répondant à la définition que nous avons donnée. On verra plus loin, en effet, que les alcools polyatomiques obtenus jusqu'ici par hydratation se rapportent à des carbures d'hydrogène secondaires.

En résumé, cette deuxième classe d'alcools, encore peu étudiée il est vrai, se rattache à la première par des liens extrêmement simples et dont il est facile de se rendre compte.

Un point à remarquer est l'identité des termes les moins condensés

---

(1) Berthelot. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVII, p. 797 (1863). — L'alcool éthylique d'hydratation est identique avec l'alcool éthylique proprement dit.

(2) Berthelot. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVII, p. 797 (1863).

(3) De Luynes. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, T. II, p. 3 (1864).

(4) Wurtz. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LVI, p. 715 (1863).

(5) Wanklin et Erlenmeyer. — *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, T. VI, p. 274. — Wurtz. — *Bulletin de la Société chimique* (1863), p. 566 ; note sur le mémoire précédent.

(6) P. de Clermont. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LXVI, p. 1211 (1868).

(7) Berthelot. — *Loc. cit.*

de cette classe avec les alcools correspondants de la première : l'identité de l'alcool éthylique proprement dit et de l'hydrate d'éthylène, par exemple.

D'ailleurs on ne saurait s'étonner de voir que les alcools d'hydratation autres que ceux de la première famille soient peu connus, puisque les carbures d'hydrogène dont ils dérivent sont eux-mêmes fort difficiles à préparer ou même inconnus.

III. *Alcools secondaires, tertiaires, etc.*

Les alcools secondaires, tertiaires, etc., dérivent d'hydrogènes carbonés complexes, c'est-à-dire résultant de l'union de plusieurs carbures différents.

Ils peuvent, comme les alcools unitaires, être divisés en alcools de substitution et alcools d'hydratation, lesquels pourront être à leur tour classés d'après la méthode indiquée précédemment.

Dans ces conditions, il est facile de concevoir quelles relations existent par exemple, entre un alcool secondaire, et un alcool unitaire qui se correspondent dans les deux classifications. Il est clair, en effet, que ces relations sont du même ordre que celles que l'on observe entre les carbures unitaires et secondaires dont ces alcools dérivent. En un mot, l'histoire de l'isomérie dans les alcools se trouve étroitement liée à celle de l'isomérie dans les carbures.

Cette dernière considération, que j'ai déjà signalée plus haut, explique comment il se fait que l'étude de la question qui nous occupe est commencée depuis fort peu de temps seulement. Elle montre encore que la classification précédemment adoptée est devenue insuffisante pour les alcools secondaires, puisqu'à chacune de ses familles devra correspondre une multitude d'alcools isomères.

D'ailleurs, nos connaissances sur ces corps sont encore si peu étendues qu'il serait très-difficile aujourd'hui de les séparer, seulement avec quelque certitude, en alcools d'hydratation ou de substitution.

Laissant donc de côté toute division, nous donnerons la liste des composés de ce genre aujourd'hui connus, en les groupant simplement d'après leurs formules brutes; nous indiquerons ensuite quels sont les rapprochements à effectuer entre certains d'entre eux.

3e Classe. — Alcools divers, isomères des précédents.

1er ORDRE. ALCOOLS MONOATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^2$

1re *Famille* — 2m = 2n + 2 — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 3	Alcool isopropylique (1)	$C^6H^8O^2$
n = 4	— pseudobutylique (2)	$C^8H^{10}O^2$
n = 5	— isoamylique (3)	$C^{10}H^{12}O^2$
n = 6	— pseudohexylique (4)	$C^{12}H^{14}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
n = 10	— divalérylique (5)	$C^{20}H^{22}O^2$
. . .	. . . .	. . . .

2e *Famille* — 2m = 2n — Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 6	Alcool diallylénique (6)	$C^{12}H^{12}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .
n = 10	Menthol (7)	$C^{20}H^{20}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

9e *Famille* — 2m = 2n — 14 — Formule générale $C^{2n}H^{2n-14}O^2$

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 13	Benzhydrol (8)	$C^{26}H^{12}O^2$
. . . .	. . . .	. . . . .

2e ORDRE. ALCOOLS DIATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^4$

1re *Famille* — 2m = 2n + 2 — Formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^4$

. . . .

(1) BERTHELOT. — *Loc. cit.* — FRIEDEL. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. III, p. 250 (1865), T. V, p. 322 (1866). — ERLENMEYER. — *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXXVI, p. 305 (1863).

L'alcool isopropylique obtenu par M. Friedel en fixant de l'hydrogène sur l'acétone est identique avec l'alcool propylique d'hydratation découvert par M. Berthelot.

(2) BOUTLEROW. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. II, p. 106 (1864).

(3) FRIEDEL. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. V, p. 322 (1866).

(4) BOUTLEROW. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. V, p. 17 (1866).

(5) BORODIN. — *Journal für praktische Chemie,* T. XCXIII, p. 425 (1864).

(6) WURTZ. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. II, p. 161 (1864).

(7) WALTER (1839). — OPPENHEIM. — *Répertoire de Chimie pure,* 1862, p. 14.

(8) LINNEMANN. — *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXXV, p. 229 (1863).

n = 5	Hydrate d'éthylallyle (1)	$C^{10}H^{12}O^{4}$
n = 6	Dihydrate de diallyle (2)	$C^{12}H^{14}O^{4}$
	Pinakone (3)	$C^{12}H^{14}O^{4}$
. . . .	. . . .	. . . . .

9e *Famille* — 2m = 2n—14 — Formul générale $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 14	Hydrobenzoïne (4)	$C^{28}H^{14}O^{4}$
. . . .	. . . . , .	. . . . .

17e *Famille* — 2m = 2n — 30 — Formule générale $C^{2n}H^{2n-30}O^{4}$

. . . .	. . . .	. . . . .
n = 30	Pseudopinakone (5)	$C^{52}H^{32}O^{4}$
. . . .	. . . .	. . . . .

Pour un petit nombre seulement des alcools qui viennent d'être cités, on peut se rendre compte de la nature de l'isomérie.

C'est ainsi que les iso-alcools obtenus par fixation d'hydrogène sur les acétones présenteront entre eux les mêmes relations que les acétones normales ou que les acétones mixtes dont ils dérivent.

C'est ainsi encore que l'alcool et le glycol du diallyle obtenus par M. Wurtz, et dérivés d'un carbure polymérique, le diallyle $(C^{6}H^{5})^{2}$, se rattachent à la série allylique, bien que la condensation du carbure auquel ils se rapportent soit plus élevée que celle des corps de cette série.

C'est ainsi enfin que les pseudo-alcools de M. Boutlerow diffèrent les uns des autres par la métamérie des carbures dont ils dérivent. Toutefois une certaine incertitude règne encore sur le mécanisme des réactions qui les produisent.

Je rappelle, en terminant, quel est le caractère qui permet de distinguer les alcools secondaires, tertiaires, etc., les uns des autres. Ces corps soumis à l'oxydation donnent des groupes de dérivés qui dénoncent la nature, et par contre le nombre, des carbures générateurs.

---

(1) Wurtz. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. LXVI, p. 1179.

(2) Wurtz. — *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. II, p. 161 (1864).

(3) Fittig. — Friedel. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 351.

(4) Zinin.

(5) Linnemann. — (1863)

Alcools à fonction mixte.

Nous avons vu que les alcools à fonction mixte sont des alcools susceptibles de remplir en même temps une ou plusieurs autres fonctions chimiques. Ils dérivent d'alcools polyatomiques dans lesquels une ou plusieurs atomicités ont été saturées par des réactions quelconques, et qui ont cependant conservé au moins une atomicité d'alcool. Il résulte de cette définition que ces corps peuvent être de nature extrêmement complexe. Toutefois on peut les diviser en plusieurs ordres, d'après la ou les nouvelles fonctions chimiques qu'ils sont devenus aptes à remplir par le fait de la saturation d'une ou plusieurs de leurs atomicités. Ils seront éthers, acides, alcalis, etc., en même temps qu'alcools.

On peut ainsi les partager en quatre ordres.

1er *ordre*. — Alcools-éthers.

2e *ordre*. — Alcools-aldéhydes.

3e *ordre*. — Alcools-acides.

4e *ordre*. — Alcools-alcalis.

Cependant cette classification est insuffisante. On peut en effet imaginer des alcools appartenant à la fois à plusieurs de ces ordres : si, par exemple, une affinité d'un alcool triatomique vient à être saturée par oxydation, de manière à donner au corps la fonction aldéhyde; puis une seconde, également par oxydation, mais de manière à lui faire jouer le rôle d'acide, il en résultera un alcool à fonction mixte appartenant en même temps au 2e et au 3e ordre. Or il est des matières d'origine naturelle qui sont dans ce cas. J'aurai occasion d'en citer tout à l'heure quelques-unes.

1° Les *alcools-éthers* sont extrêmement nombreux, tant parmi les produits obtenus synthétiquement que parmi les produits naturels.

Le sucre de canne et les corps analogues, la mélitose, la tréhalose, la mélézitose et la lactose, qui, desséchés, correspondent tous à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$, sont des éthers de ce genre, éthers mixtes résultant de la combinaison d'alcools polyatomiques, la glucose et ses congénères, entre eux (1) :

(1) Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. II, (1862).

$$2(C^{12}H^{12}O^{12}) - H^2O^2 = C^{24}H^{22}O^{22}$$
glucose — sucre de canne

Ainsi, le sucre de canne peut être attribué à une réaction tout à fait comparable à celle qui fournit l'éther mixte éthylique :

$$2C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2$$
alcool — éther mixte éthylique

M. Berthelot a montré que la cellulose et les corps homologues doivent être rangés avec les précédents parmi les alcools-éthers. Un grand nombre de produits végétaux que l'on désigne sous le nom de *glucosides* appartiennent également à cet ordre d'alcools : la salicine, par exemple, peut être envisagée comme résultant de la combinaison éthérée de la saligénine avec la glucose :

$$C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^8O^4 - H^2O^2$$
salicine — glucose — saligénine

C'est donc un éther mixte au même titre que le type en question (voir plus loin); seulement comme l'alcool générateur est polyatomique et comme l'éthérification n'a pas saturé toutes ses atomicités, l'éther mixte formé possède en même temps la fonction alcoolique et peut se combiner aux acides pour produire des éthers.

En effet, la salicine est bien un alcool, elle peut former des éthers composés : une autre substance naturelle, la populine $C^{40}H^{22}O^{16}$, n'est autre chose que son éther benzoïque.

$$C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2 = C^{40}H^{22}O^{16}$$
salicine — ac. benzoïque — populine

La méconine $C^{20}H^{12}O^8$ semble être également un alcool-éther; elle résulterait de la combinaison de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$, avec un alcool polyatomique $C^{14}H^6O^8$ encore inconnu :

$$C^{14}H^6O^8 + C^2H^4O^2 - 3H^2O^2 = C^{20}H^{12}O^8$$

Parmi les matières artificielles, nous citerons certains des corps

décrits sous le nom d'alcools polyéthyléniques et polyglycériques lesquels rentrent dans le cas qui nous occupe (1).

2° Les *alcools-aldéhydes* sont beaucoup moins nombreux, mais présentent au point de vue théorique un intérêt tout aussi grand.

Nous en citerons un exemple se rattachant à un corps dont il vient d'être question tout à l'heure, à la salicine. Nous avons vu que la salicine joue le rôle d'alcool et forme des éthers; nous avons cité la populine, son éther benzoïque. Or cette même salicine peut être transformée en aldéhyde par une de ses atomicités ; elle produit alors une autre matière que l'on rencontre parmi les principes immédiats de certains végétaux, l'hélicine, $C^{26}H^{16}O^{14}$.

$$\underset{\text{salicine}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + O^2 - H^2O^2 = \underset{\text{hélicine}}{C^{26}H^{16}O^{14}}$$

L'hélicine, possédant d'ailleurs encore la fonction alcoolique, est un alcool-aldéhyde : remarquons enfin qu'elle est de plus un éther mixte, en un mot qu'elle possède à la fois trois fonctions chimiques différentes.

Les alcools-aldéhydes obtenus directement par l'oxydation des alcools polyatomiques, sont encore fort peu connus; leur histoire reste à faire presque tout entière.

3° L'ordre des *alcools-acides* a été, au contraire, beaucoup mieux étudié. Il renferme un grand nombre d'acides organiques très-répandus, qui ont fait l'objet de travaux remarquables publiés depuis quelques années.

Les considérations qui se rattachent à cet ordre d'alcools présentent un intérêt tout particulier au point de vue de l'histoire des acides organiques. Elles ont conduit à établir nettement la distinction qui existe entre la basicité et l'atomicité de ces composés. C'est là un point que nous devons nous borner à signaler ici.

Parmi les alcools-acides on peut citer la série des homologues de l'*acide glycollique*, $C^4H^4O^6$; les corps qui en font partie sont tous monobasiques et monoalcooliques. On conçoit très-facilement quelle

(1) WURTZ. — *Bulletin de la Société chimique*, 1859. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXIX, p. 317. —LOURENÇO.—*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXVIII, p. 257

est leur constitution et quels liens les rattachent aux glycols : ce sont des glycols qui ont été transformés en acides par une seule de leurs atomicités, et qui restent alcools par la seconde demeurée intacte.

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^6O^4} + O^2 - H^2 = \underset{\text{ac. glycollique}}{C^4H^4O^6}$$

Quant à ces alcools dont nous avons parlé déjà et qui se rattachent indifféremment à plusieurs des ordres précédents, qui accumulent en quelque sorte les fonctions chimiques, on les rencontre en abondance, avons-nous dit, parmi les substances naturelles. C'est ainsi que le composé connu sous le nom d'*acide opianique*, $C^{20}H^{10}O^{10}$, possède à la fois les propriétés d'un alcool, d'un acide et d'une aldéhyde : il résulte de l'oxydation de la *méconine*, matière dont la constitution a été indiqué précédemment. D'ailleurs nous avons cité plus haut quelques exemples de composés de ce genre.

En résumé, en introduisant dans la science la notion des alcools polyatomiques, puis celle des alcools à fonction mixte, M. Berthelot a permis d'expliquer la constitution de beaucoup de substances complexes dont la nature était restée jusqu'alors inconnue. Maintenant, en effet, si l'on n'arrive pas encore à reproduire artificiellement ces produits naturels si nombreux et si divers que l'on a appelés glucosides, on peut du moins concevoir comment ils pourront être formés lorsque les méthodes synthétiques se seront perfectionnées.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ALCOOLS.

Caractères chimiques.

J'ai dit plus haut d'une manière générale que toutes les réactions connues pour l'alcool éthylique, type des alcools, peuvent être répétées avec les autres, de telle manière que les dérivés des alcools divers forment en quelque sorte des séries parallèles qui toutes sont calquées sur la première. Voyons donc quels sont les dérivés principaux de l'alcool éthylique; nous verrons ensuite à généraliser les notions que comporte la connaissance de chacun d'eux.

Ces dérivés se trouvent classés dans le tableau suivant :

Dérivés de l'alcool $C^4H^4(H^2O^2)$

			Exemples.
Dérivés éthérés.	*Ethers.*	Combinaisons des alcools avec les acides	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$ Éther acétique
	Ethers mixtes.	Combinaisons des alcools entre eux	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ Éther mixte ordin.
	Alcools aldéhydes.	Combinaisons des alcools avec les aldéhydes	$C^2H^2(C^4H^4O^2)$ Méthylal
	Alcalis organiques	Combinaisons des alcools avec l'ammoniaque et ses dérivés	$C^4H^4(AzH^3)$ Étylammine
	Radicaux organo-métalliques composés.	Combinaisons des alcools avec les hydrures métalliques	$(C^4H^4)^2(H^2Te^2)$ Tellurure d'éthyle
Carbures	. . . . . .	par substitution	$C^4H^4(H^2)$ Hydrure d'éthyle
		par déshydratation	$C^4H^4(-)$ Éthylène
Dérivés oxydés.	*Aldéhyde.*		$C^4H^4O^2$ Aldéhyde
	Acides	Monobasiques	$C^4H^4O^4$ Acide acétique
			$C^4H^4O^6$ Acide glycollique
		Bibasiques	$C^4H^2O^8$ Acide oxalique

Nous allons examiner successivement les caractères généraux de ces différents ordres de dérivés.

Ethers. — La réaction par laquelle les alcools se combinent aux acides pour former des éthers, est une des plus importantes que ces corps présentent, puisque c'est elle qui définit la fonction chimique alcool. Aussi l'étudierons-nous avec quelques détails.

Cette combinaison se fait avec élimination d'eau :

$$\underset{\text{ac. acétique}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4} + H^2O^2$$

Réciproquement, en traitant les éthers par les alcalis hydratés, on

fixe sur eux les éléments de l'eau en régénérant l'alcool et l'acide primitifs.

J'ai fait remarquer plus haut quelles analogies existent en apparence entre les éthers et les sels, et j'ai ajouté dès lors quelles différences essentielles séparent ces deux classes de combinaisons. On va voir que ces différences s'accusent de plus en plus à mesure qu'on étudie plus soigneusement les conditions de l'union des acides et des alcools.

Lorsqu'on met un acide en contact avec une base, tous deux s'unissent jusqu'à neutralisation complète de celui des deux qui est en défaut; de plus la neutralisation se fait instantanément. Lorsqu'on met au contraire un acide en contact avec un alcool, tous deux se combinent, mais en partie seulement, un excès de l'un et de l'autre restant toujours en liberté; enfin la combinaison ne s'opère qu'avec lenteur. C'est là un point capital qui n'est parfaitement connu que depuis les recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (1).

Ces savants, ayant étudié la statique chimique des mélanges d'acides et d'alcools, ont établi les faits suivants :

Un mélange à équivalents égaux d'un acide monobasique et d'un alcool monoatomique donne naissance à un éther composé. L'action se ralentit à mesure que la proportion de celui-ci augmente et se rapproche d'un terme fixe avec lequel elle finit par ne plus offrir aucune différence sensible ; il subsiste alors un mélange désormais invariable d'alcool, d'acide, d'éther et d'eau.

La valeur de la limite dépend des proportions des réactifs mis en présence ; elle est indépendante de la température et de la pression ; elle n'est pas influencée par l'existence dans la liqueur d'un corps étranger inactif. Toutefois si, par une élévation de température du mélange, elle n'est pas changée, elle est cependant atteinte plus promptement.

Cette limite, rapportée à la proportion centésimale d'acide neutralisé, est à peu près constante pour des mélanges à équivalents égaux. Elle est comprise entre 66 et 72 pour 100.

Un équivalent d'alcool polyatomique agit sur un équivalent d'a-

(1) Berthelot et Péan de Saint-Gilles. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXV, p. 385 ; T. LXVI, p. 5; T. LXVIII, p. 225.

cide monobasique comme un équivalent d'alcool monoatomique. La limite d'éthérification des alcools polyatomiques ne s'éloigne donc pas beaucoup de celle des alcools monoatomiques : la glycérine donne 69,3, le glycol 68,8, etc.

Un équivalent d'acide polybasique agit sur un équivalent d'alcool comme un nombre d'équivalents d'acide monobasique égal à celui de sa basicité.

Si, au lieu de mélanger simplement les corps, acide et alcool, équivalent à équivalent, on fait des liqueurs dans lesquelles la proportion de l'un des deux réactifs augmente graduellement, les choses ne se passent plus de même : la proportion d'alcool augmentant, la quantité d'éther formé s'accroît et tend de plus en plus vers la combinaison totale ; la proportion d'acide augmentant, la quantité d'éther augmente également ; mais dans les deux cas on observe toujours des limites constantes qui correspondent aux nombres d'équivalents d'alcool ou d'acide ajoutés en excès.

Ainsi donc la quantité d'éther formé dépend, non pas de la nature des corps réagissants, mais simplement de l'équivalent de ceux-ci et des proportions du mélange.

C'est là, je le répète, un fait extrêmement important qui est en opposition avec les idées que l'on avait eues jusqu'alors sur l'éthérification.

On s'en rend compte facilement si on considère que dans un mélange tel que ceux dont nous venons de parler, tandis que l'éther se produit, de l'eau se trouve éliminée. Or cette eau exerce sur l'éther une action décomposante contraire à celle qui détermine l'éthérification. Comme la quantité d'eau ainsi formée est en rapport avec les progrès de la combinaison, il en résulte que son action négative s'accroît en proportion ; aussi arrive-t-il un moment où les deux actions contraires se faisant équilibre, l'éthérification a atteint sa limite.

Cette explication de la limite constante a d'ailleurs été appuyée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles d'expériences très-probantes : quand on ajoute de l'eau au mélange à éthérifier, la limite s'abaisse ; de plus, un mélange d'alcool et d'eau régénère l'alcool et l'acide producteurs de l'éther, par une action réciproque tendant vers la même limite que la réaction primitive.

Tout ceci ne s'applique, bien entendu, qu'au cas des corps liquides. Lorsque le mélange peut se solidifier en partie, les lois précédentes sont profondément troublées. Lorsqu'il peut prendre la forme gazeuse à la température de l'expérience, on observe encore une limite, mais différente de celle de l'état liquide : elle est d'autant plus reculée que l'état de dilatation est plus considérable.

Ajoutons que M. Berthelot a tiré de ces lois une méthode très-simple de diagnose des alcools. Les équivalents des alcools ayant seuls une influence sur la valeur de la limite, si l'on veut déterminer l'équivalent d'un alcool, il suffira d'en chauffer un poids égal à celui de l'équivalent présumé avec un équivalent d'acide. Si l'équivalent de l'alcool est bien celui que l'on pensait, la quantité d'acide neutralisé sera comprise entre 60 et 70 pour 100. Il est seulement indispensable que les alcools ne présentent pas de phénomènes spéciaux de déshydratation ou d'hydratation par le contact des acides ou par l'action de la chaleur, ainsi que cela s'observe pour les matières sucrées par exemple.

En résumé, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fixé les lois de l'éthérification directe, et en même temps celle de la saponification directe des éthers par l'eau.

Quant aux méthode indirectes au moyen desquelles on peut produire les éthers, elles sont extrêmement nombreuses. Tout d'abord il est certains cas dans lesquels l'action directe est insuffisante, au moins quand il s'agit d'une action rapide; c'est ainsi que lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'acide chlorhydrique, on obtient seulement de la monochlorhydrine, et jamais de la dichlorhydrine :

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^6O^4} + HCl = \underset{\text{monochlorhydrine}}{C^4H^5ClO^2} + H^2O^2$$

On peut arriver du premier coup à éthérifier complétement le glycol en faisant usage de l'acide chlorhydrique naissant que peut produire le perchlorure de phosphore :

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^6O^4} + 2PCl^5 = \underset{\text{dichlorhydrine}}{C^4H^4Cl^2} + PCl^3O^2 + 2HCl$$

Pour les éthers bromhydriques et iodhydriques, on emploie le

bromure et l'iodure de phosphore, mais la plupart du temps on produit ce composé dans le sein même de l'alcool à éthérifier ; pour cela, on ajoute du brome ou de l'iode à celui-ci tenant en suspension du phosphore rouge.

Les isomères des éthers à hydracides fournis par la méthode précédente peuvent être obtenus par addition directe des éléments des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à ceux des carbures d'hydrogène incomplets.

$$\underset{\text{acétylène}}{C^4H^2} + HI = \underset{\text{iodhydrate d'acétylène}}{C^4H^3I}$$

Les éthers à oxacides peuvent de même s'obtenir facilement au moyen des acides naissants. Si, par exemple, on fait réagir un mélange d'acétate de soude et d'acide sulfurique sur l'alcool, on obtient du sulfate de soude et de l'éther acétique :

$$\underset{\text{acétate de soude}}{C^4H^3NaO^4} + \underset{\text{ac. sulfurique}}{S^2H^2O^8} + \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{bisulfate de soude}}{S^2HNaO^8} + H^2O^2$$

Le procédé employé pour produire ces acides naissants est d'ailleurs indifférent.

Ainsi lorsqu'on fait réagir du chlorure d'acétyle sur l'alcool, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther acétique.

$$\underset{\text{chlorure d'acétyle}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} = HCl + \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4}$$

C'est même probablement par l'intermédiaire de cette réaction que s'effectue l'éthérification lorsqu'on suit une méthode encore très-fréquemment employée et qui est basée sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de l'alcool et de l'acide à combiner. On peut croire que dans ces conditions, l'acide chlorhydrique, réagissant sur l'acide organique, produit un chlorure acide, lequel agit à son tour sur l'alcool.

La combinaison d'un acide et d'un alcool s'effectue quand on distille leur mélange additionné d'acide sulfurique. Cette réaction peut s'expliquer par la formation directe, mais transitoire, d'un

éther acide, l'acide sulfoalcoolique, lequel se dédouble ensuite au contact de l'acide organique.

Une méthode d'éthérification très-avantageuse est d'ailleurs basée sur l'emploi d'un sel sulfoconjugué dérivé de l'alcool à éthérifier. Si, par exemple, on chauffe de l'acétate et de l'éthyl-sulfate de potasse, il se forme de l'éther acétique et du sulfate de potasse :

$$\underset{\text{ac. de potasse}}{C^4H^3KO^4} + \underset{\text{éthylsulfate de potasse}}{S^2(C^4H^5)KO^8} = \underset{\text{éther acétique}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{sulfate de potasse}}{S^2K^2O^8}$$

cette réaction ne diffère de celle qui constitue la méthode précédente par aucun point essentiel, le potassium y jouant le même rôle que l'hydrogène.

Les éthers à hydracides peuvent être transformés en éthers à oxacides, si on les chauffe en présence du sel d'argent de l'acide que l'on veut faire entrer dans la combinaison.

C'est ainsi qu'on transforme le bibromure d'éthylène en éther diacétique du glycol :

$$\underset{\text{bibromure d'étylène}}{C^4H^4Br^2} + \underset{\text{acétate d'argent}}{2(C^4H^3AgO^4)} = \underset{\text{br. d'argent}}{2AgBr} + \underset{\text{glycol diacétique}}{C^{12}H^{10}O^8}$$

Réciproquement, les éthers peuvent être transformés en leurs générateurs avec plus de facilité lorsqu'on emploie des méthodes indirectes que lorsqu'on les soumet directement à l'action de l'eau. C'est ainsi que les alcalis hydratés les dédoublent avec la plus grande facilité. Dans le cas des éthers à hydracides, l'oxyde d'argent humide peut donner du premier coup d'excellents résultats, mais il est préférable, le plus souvent, de passer par les éthers à oxacides avant de régénérer l'alcool.

Le nombre des éthers composés est extrêmement considérable. Pour en donner une idée, nous nous bornerons à faire la citation suivante (1) : « La glycérine, en s'unissant avec *n* acides à équi- « valents égaux, forme *n* combinaisons neutres ; avec 2 équivalents « de ces *n* acides, pris un à un ou deux à deux, elle peut former

(1) Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, T. II, p. 33.

$$\frac{n(n+1)}{1.2} \text{ combinaisons neutres.}$$

« Avec 3 équivalents de ces *n* acides pris un à un, deux à deux,
« trois à trois, elle peut former

$$\frac{n(n+1)\ (n+2)}{1.2.3} \text{ combinaisons neutres.}$$

« Si l'on admet l'existence de mille acides distincts, nombre
« certainement inférieur à la réalité, la multitude des composés gly-
« cériques du troisième ordre sera donc égale à

$$\frac{1000.\ 1001.\ 1002}{1.2.3}$$

« c'est-à-dire à près de 200 millions. »

Parmi ces éthers, il en est un grand nombre qui se rencontrent tout formés dans les produits d'origine organisée et qui constituent certains principes immédiats des animaux et des végétaux. Tels sont les corps gras ou éthers de la glycérine, l'essence de moutarde ou éther allylsulfocyanique, l'éther méthylsalicylique contenu dans l'essence de *Gaultheria procumbens*, l'éther mellissipalmitique, l'un des principes constituants de la cire d'abeilles, etc., etc.

Éthers mixtes. — Les éthers mixtes résultent de la combinaison d'un alcool à un autre alcool avec élimination des éléments de l'eau.

Le type des composés de ce genre est le corps connu sous le nom impropre d'*éther sulfurique.*

Nous avons vu que ce corps, découvert depuis une époque très-reculée, avait été considéré, dès le commencement de ce siècle, comme résultant de l'union de 2 volumes de vapeur d'eau avec 2 volumes de gaz oléfiant. On a proposé depuis un grand nombre de théories pour expliquer sa constitution. C'est à M. Williamson que l'on doit d'avoir élucidé cette question. Ce chimiste, en produisant les éthers mixtes par des doubles décompositions, est arrivé à montrer qu'ils résultent de l'union de deux molécules alcooliques.

Si, en effet, on fait agir du potassium sur un alcool parfaitement

sec, $C^4H^6O^2$ par exemple, ce métal se substitue à un équivalent d'hydrogène pour produire un alcool potassé, $C^4H^5KO^2$. Ce corps, mis en présence d'un éther iodhydrique, donne lieu avec lui à une double décomposition : le potassium et l'iode forment un iodure, tandis que les deux molécules alcooliques en s'unissant engendrent l'éther mixte :

$$\underset{\text{alcool potassé}}{C^4H^5KO^2} + C^4H^5I = KI + \underset{\text{éther mixte}}{C^8H^{10}O^2}$$

Une conséquence de cette théorie, c'est que la formule d'un éther mixte, qui doit correspondre à 4 volumes de vapeur, est double de celle qu'on attribuait autrefois aux composés de ce genre. Cette conséquence est d'accord avec l'observation de la densité de vapeur des éthers mixtes.

Les exemples d'éthers mixtes sont extrêmement nombreux. Nous nous bornerons à rappeler que M. Berthelot a montré que les sucres analogues au sucre de canne, sont de véritables combinaisons de ce genre.

Alcalis organiques. — Les alcalis organiques sont des composés qui résultent de la combinaison de l'ammoniaque aux alcools avec élimination d'eau. Ils peuvent être formés par l'union d'un équivalent d'ammoniaque avec un, deux, trois équivalents d'alcool, une, deux, trois molécules d'eau étant éliminées. Ce sont en quelque sorte les éthers de l'ammoniaque. Il faut ajouter que l'hydrogène arsénié, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène antimonié, peuvent aussi se combiner aux alcools et donner des composés analogues à ceux que fournit l'ammoniaque. On désigne sous le nom d'alcalis primaires, secondaires, tertiaires, les alcalis qui renferment une, deux, ou trois molécules alcooliques pour un équivalent d'ammoniaque.

Les alcalis primaires peuvent s'obtenir en faisant agir l'ammoniaque libre ou naissante sur les alcools naissants. On peut les préparer en décomposant les éthers cyaniques par la potasse.

$$\underset{\text{éther cyanique}}{C^6H^5AzO^2} + 2KHO^2 = \underset{\text{éthylammine}}{C^4H^7Az} + \underset{\text{carbonate de potasse}}{C^2K^2O^6}$$

C'est à l'aide de cette méthode qu'ils ont été découverts par

M. Wurtz (1). Ils se forment également quand on fait agir le chlorhydrate d'ammoniaque sur les alcools (2) :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{chlorhydrate d'ammoniaque}}{AzH^4Cl} = \underset{\text{chlorhydrate d'éthylammine}}{C^4H^7AzHCl} + H^2O^2$$

Cette réaction, qui montre bien les relations des ammoniaques composées avec les alcools, est aujourd'hui employée dans l'industrie pour la préparation de l'aniline.

L'action de l'ammoniaque sur les éthers à hydracides conduit au même résultat (3) :

$$\underset{\text{éther bromhydrique}}{C^4H^5Br} + AzH^3 = \underset{\text{bromhydrate d'éthylammine}}{C^4H^7Az,HBr}$$

On peut d'ailleurs obtenir les ammoniaques composées par des méthodes plus indirectes encore ; mais si ces méthodes donnent des résultats plus nets au point de vue pratique, elles ne dénoncent pas aussi clairement que les précédentes les relations des alcalis organiques avec les alcools. Or c'est là le seul point qu'il nous importe d'établir ici.

Nous citerons cependant encore la réduction des composés nitrés des carbures par l'hydrogène naissant (4).

Les ammoniaques composées traitées par l'acide nitreux régénèrent de l'azote et l'alcool qui leur a donné naissance (5) :

$$\underset{\text{éthylammine}}{C^4H^7Az} + \underset{\text{ac. azoteux}}{AzO^3} = \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + HO + Az^2$$

réaction qui équivaut au remplacement des éléments de l'ammoniaque par ceux de l'eau. A la vérité, ce n'est que par exception que cette régénération peut se faire directement comme nous venons de

(1) Wurtz. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XXX, p. 450.
(2) Berthelot. — *Annales de Chimie et de Physique*, T. XXVIII, p. 63 (1853).
(3) Hofmann. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XXX, p. 87 (1850).
(4) Zinin. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XLIV, p. 283 (1842).
(5) Hofmann. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXV, p. 356 (1850)

l'indiquer ; presque toujours on ne la produit que par des voies détournées.

Les alcalis secondaires et tertiaires s'obtiennent par des méthodes qui reviennent à combiner une ou deux nouvelles molécules d'alcool aux alcalis primaires. Comme ces derniers, ils régénèrent les alcools, sous l'influence de l'acide azoteux.

On conçoit dès lors que les alcalis organiques primaires, secondaires et tertiaires soient extrêmement nombreux ; ils donnent naissance à une foule de cas de métamérie.

Cependant leur nombre est plus grand encore que ce qui précède tendrait à le faire croire. Si, en effet, chaque alcool monoatomique, ou chaque alcool polyatomique fonctionnant par une seule atomicité, peut s'unir à une molécule d'ammoniaque pour former les composés dont nous venons de parler, les alcools polyatomiques peuvent encore s'unir à plusieurs molécules d'ammoniaque et donner naissance à des composés plus condensés par rapport à l'azote, à des diammines, à des triammines, etc. Ainsi l'éthylène-diammine peut être considéré comme résultant de la combinaison de deux molécules d'ammoniaque à une molécule de glycol, avec élimination de deux molécules d'eau :

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{ammoniaque}}{2AzH^3} - 2(H^2O^2) = \underset{\text{éthylène-diammine}}{C^4H^8Az^2}$$

Mais ce n'est pas tout, les polyammines ainsi obtenues peuvent devenir plus complexes encore : elles peuvent se combiner à de nouvelles molécules alcooliques et engendrer ainsi des polyammines secondaires et tertiaires. Par exemple, la diéthylène-diammine est une diammine secondaire formée de cette manière :

$$\underset{\text{glycol}}{2C^4H^6O^4} + 2AzH^3 - 4(H^2O^2) = \underset{\text{diéthylène-diammine}}{C^8H^{10}Az^2}$$

Sans doute on pourrait expliquer autrement la formation de ces composés ; mais la théorie que nous venons d'employer nous paraît remplir plus exactement le but que nous nous proposons d'atteindre : caractériser les alcools par la nature de leurs dérivés.

Il est encore une autre classe d'alcalis organiques qui se rattachent aux alcools et qui diffèrent des précédents en ce qu'une moins grande quantité d'eau a été éliminée lors de la combinaison des alcools avec l'ammoniaque.

Nous venons de voir que dans la formation des premiers alcalis, autant de molécules d'eau se trouvent éliminées qu'il y a eu d'équivalents d'alcool combinés à l'ammoniaque; ici, au contraire, on observe constamment la séparation d'un équivalent d'eau en moins :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + AzH^3 - H^2O^2 = \underset{\text{éthylammine}}{C^4H^7Az}$$

représentant la formation de l'éthylammine, celle du nouveau composé correspondant sera exprimée par la relation suivante :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + AzH^3 - HO = \underset{\text{oxyde d'éthylammonium}}{C^4H^8AzO}$$

On peut donc regarder ces corps comme produits par la combinaison des alcools avec l'oxyde d'ammonium. Ce sont des alcalis énergiques : ils forment avec l'eau des hydrates très-stables comparables à l'hydrate de potasse.

Avec les hydracides ils forment des sels haloïdes, analogues aux sels haloïdes de l'ammoniaque. Sans qu'il soit besoin de plus amples développements et en se reportant simplement à ce qui vient d'être dit, on conçoit que cette classe d'alcalis doit être, comme la première, presque innombrable.

Il y a plus cependant : tandis que l'ammoniaque pouvait fixer trois molécules alcooliques au maximum, l'oxyde d'ammonium peut en fixer quatre, ce qui augmente encore le nombre des composés possibles.

Quelques-uns des alcalis organiques qui dérivent ainsi des alcools ont été rencontrés à l'état naturel, mais la plupart sont des substances artificielles.

Leur étude présente un grand intérêt en ce qu'elle vient fournir des renseignements précieux sur la constitution des alcaloïdes organiques naturels.

On peut, en effet, déterminer si ces derniers peuvent s'unir à une

ou plusieurs molécules alcooliques et leur assigner ainsi une position dans la classification précédente. C'est là un premier pas dans l'étude encore fort peu avancée de ces corps remarquables.

L'histoire des alcalis phosphorés, arséniés, antimoniés, est calquée en quelque sorte sur celle des alcalis azotés. Elle n'apporte aucun fait capital nouveau à la caractéristique des alcools.

Radicaux organo-métalliques. — Les radicaux organo-métalliques ne dérivent qu'indirectement des alcools. Ils proviennent de la substitution d'un métal ou même d'un autre corps simple susceptible de jouer le même rôle, au chlore, au brome, ou à l'iode des éthers à hydracides. Ils se rattachent donc aux alcools qu'ils peuvent d'ailleurs régénérer avec une grande facilité. Le chlore, le brome et l'iode y sont remplacés par le métal, tantôt à équivalents égaux, tantôt à équivalents inégaux.

Ces composés se forment, soit en faisant réagir directement le métal, pur ou allié à un métal alcalin, sur les éthers iodhydriques,

$$\underset{\text{éther}}{C^4H^5I} + 2Zn = \underset{\text{zinc-éthyle}}{C^4H^5Zn} + ZnI$$

soit par l'action d'un métal sur un autre radical organométallique.

$$\underset{\text{zinc-éthyle}}{C^4H^5Zn} + Na = \underset{\text{zinc-sodium}}{C^4H^5Na} + Zn$$

Il est évident que la diversité des composés de ce genre que les alcools peuvent engendrer, est extrême. Un même alcool polyatomique peut se combiner à plusieurs métaux ou saturer un seul métal polyatomique, de même qu'un seul métal polyatomique peut s'unir à plusieurs radicaux alcooliques, etc.

Tous ces corps sont artificiels; les affinités énergiques qu'ils possèdent ne leur permettent pas d'exister dans la nature.

Carbures par substitution. — Nous avons rapporté précédemment un certain nombre d'alcools à des carbures d'hydrogène, par substitution des éléments de l'eau à un égal volume d'hydrogène; réciproquement, si dans les alcools de substitution on remplace les éléments de l'eau par leur volume d'hydrogène, on régénère les carbures primitifs. Si même, au lieu d'hydrogène, on introduit dans la molé-

cule des volumes égaux de divers carbures d'hydrogène, on donne naissance à de nouvelles séries de carbures, secondaires par rapport aux premiers. On conçoit donc que les carbures d'hydrogène engendrés par substitution au moyen des alcools soient aussi nombreux que variés.

Il n'entre pas dans le plan de cette étude d'insister plus longuement sur ce qui se rattache à cette question, ces relations ont été indiquées précédemment à propos de la classification des alcools.

Toutefois, il est une remarque générale qu'il est utile de faire à leur égard. Les carbures ainsi obtenus sont toujours incomplets au même degré que les alcools auxquels ils se rattachent. Cela découle précisément des relations que nous venons de signaler.

Au point de vue du sujet que nous traitons ici, le problème inverse, la transformation des carbures d'hydrogène en alcools par substitution de l'eau à l'hydrogène, nous intéresse bien plus directement, puisqu'il constitue la production synthétique des alcools.

Les procédés à employer pour résoudre ce problème sont très-variés; mais nous n'en indiquerons qu'un seul qui est d'une application générale.

Il consiste à substituer d'abord du chlore, du brome, ou de l'iode à l'hydrogène dans le carbure à transformer en alcool, puis à remplacer ensuite les éléments de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, par ceux de l'eau.

C'est ainsi que le formène, par exemple, peut être transformé en alcool méthylique :

$$\underset{\text{formène}}{C^2H^4} - H + Cl = \underset{\text{formène monochloré}}{C^2H^3Cl}$$

$$\underset{\text{formène monochloré}}{C^2H^3Cl} - HCl + H^2O^2 = \underset{\text{alcool méthylique}}{C^2H^4O^2}$$

C'est là une méthode de synthèse qui permet de préparer un grand nombre d'alcools. En principe, elle est fort peu compliquée; en application, elle l'est un peu plus. D'ordinaire, on opère la seconde phase en deux temps : on transforme l'éther à hydracide en éther à oxacide, lequel se saponifie ensuite plus facilement; dans ce but, on profite de l'affinité qu'a l'argent pour les radicaux des hydracides.

$$C^2H^3Cl + C^4H^3AgO^4 = C^2H^3O,C^4H^3O^3 + AgCl$$

éther méthyl-chlorhydrique — acétate d'argent — éther méthyl-acétique — chl. d'argent

$$C^2H^3O,C^4H^3O^3 + KHO^2 = C^2H^4O^2 + C^4H^3KO^4$$

éther méthyl-acétique — potasse — alcool méthylique — acétate de potasse

Ce procédé est précisément, avons-nous dit plus haut, celui que M. Wurtz a appliqué à la préparation des glycols. Il peut d'ailleurs servir pour tous les homologues du formène.

Remarquons en passant que la transformation d'un carbure en alcool par substitution correspond à une oxydation du carbure d'hydrogène primitif :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$$
$$C^2H^4 - H^2 + H^2O^2 = C^2H^4O^2.$$

Carbures par déshydratation. — La déshydratation des alcools conduit également à des carbures d'hydrogène très-divers ; mais ces derniers étant formés avec perte d'une partie des éléments de l'alcool, ne peuvent être que des corps incomplets. C'est là un point qui les distingue nettement des précédents.

Cette déshydratation peut, le plus souvent, être obtenue avec facilité ; elle est déterminée par beaucoup de réactifs : l'acide sulfurique concentré, l'acide phosphorique anhydre, le chlorure de zinc, etc.

Il suffit, dans la plupart des cas, de chauffer les alcools avec ces composés. C'est ainsi que l'acide sulfurique déshydrate l'alcool ordinaire pour donner de l'éthylène,

$$C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4$$

alcool — éthylène

et avec une régularité telle, que c'est là le mode de préparation ordinaire de ce carbure. C'est ainsi également que le chlorure de zinc transforme l'alcool amylique en amylène.

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}$$

al. amylique — amylène

Mais ici encore le problème inverse nous intéresse bien davan-

tage. Il constitue la synthèse des alcools d'hydratation. Comme nous avons déjà indiqué précédemment pages 23 et 24 comment on peut le résoudre, nous n'en parlerons que très-rapidement.

Nous avons rapporté plus haut que M. Berthelot, en combinant les carbures incomplets aux hydracides, a obtenu les éthers à hydracides des alcools d'hydratation; ces éthers transformés en éthers à oxacides, puis saponifiés ont donné les alcools eux-mêmes. Telle est la méthode au moyen de laquelle M. Wurtz a découvert les alcools d'hydratation.

M. Berthelot en a indiqué une seconde. Elle consiste à unir directement les carbures incomplets à l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi des éthers-acides connus sous le nom d'*acides sulfoviniques*.

$$\underset{\text{éthylène}}{C^4H^4} + \underset{\text{ac. sulfurique}}{S^2H^2O^8} = \underset{\text{ac. éthyl-sulfurique.}}{C^4H^4S^2H^2O^8}$$

L'eau, en réagissant sur la combinaison éthérée ainsi produite, donne l'alcool d'hydratation et de l'acide sulfurique :

$$\underset{\text{acide éthyl-sulfurique}}{C^4H^4,S^2H^2O^8} + H^2O^2 = \underset{\text{ac. sulfurique}}{S^2H^2O^8} + \underset{\text{alcool}}{C^4H^4,H^2O^2}$$

Cette méthode est très-générale, elle s'applique à un grand nombre de carbures incomplets. Il est remarquable que le réactif qui s'y trouve employé pour fixer les éléments de l'eau, est précisément le même qui, dans d'autres conditions, nous a servi tout à l'heure à séparer ces mêmes éléments.

Aldéhydes. — L'oxydation des alcools produit deux ordres de dérivés différents : les aldéhydes et les acides.

Les aldéhydes sont formées par une oxydation moins avancée que les acides; elles sont donc intermédiaires entre ces derniers et les alcools. Il suit de là qu'il existe deux méthodes différentes pour la préparation de ces composés : l'oxydation des alcools et la réduction des acides.

L'oxydation des alcools peut être obtenue par une foule de procédés. Dans certains cas, elle se produit par l'action directe de l'oxy

gène; dans d'autres, au contraire, il est utile de faire intervenir cet élément à l'état naissant.

On peut, par exemple, transformer l'alcool en aldéhyde par l'oxygène naissant que produit un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + H^2O^2$$

En tout cas, la réaction doit être suffisamment ménagée pour que l'aldéhyde ne soit pas elle-même oxydée et transformée en acide.

Réciproquement, la réduction des acides et leur transformation en aldéhyde s'opère au moyen de l'hydrogène naissant. Il suffit, en effet, de distiller leurs sels avec un formiate pour obtenir l'aldéhyde correspondante; or dans ces conditions l'acide formique engendre de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

$$\underset{\text{acétate de chaux}}{C^4H^3CaO^4} + \underset{\text{formiate de chaux}}{C^2HCaO^4} = \underset{\text{aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + C^2O^42CaO.$$

On rencontre un certain nombre d'aldéhydes parmi les produits naturels. Le camphre, les essences de cannelle, de cumin, d'amendes amères, etc., sont constitués, au moins pour la plus grande partie, par des aldéhydes.

Plusieurs de ces aldéhydes naturelles ont pu être obtenues artificiellement en partant des alcools ou des carbures correspondants.

Si l'oxydation des alcools donne naissance aux aldéhydes, inversement les aldéhydes peuvent être transformées en alcools par l'action de l'hydrogène naissant.

$$\underset{\text{aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + H^2 = \underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2}$$

Cet hydrogène naissant s'obtient soit en décomposant l'eau par les métaux alcalins, ou encore par le zinc, ou bien par le fer en présence des acides, soit en décomposant par le zinc l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

A côté des aldéhydes on doit placer les *acétones*, corps composés isomériques avec les premiers.

L'opinion des chimistes sur la constitution des acétones est assez divisee. Ce qui est certain et ce qui nous importe seulement ici, c'est que les acétones présentent avec les iso-alcools des relations tout à fait semblables à celles que nous venons de signaler entre les aldéhydes et les alcools proprement dits. C'est là un point que nous n'avons pas besoin de développer, il résulte précisément du mode de préparation des iso-alcools découvert par M. Friedel.

Acides. — Les acides organiques dérivent, avons-nous dit, des alcools par fixation d'oxygène.

$$\underset{\text{alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^4 = \underset{\text{ac. acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2$$

Comme les acides minéraux, ils sont caractérisés par la propriété de s'unir aux bases pour former des sels.

Leurs relations avec les aldéhydes et les alcools indiquent leur mode de préparation en partant des premiers. Il suffit d'appliquer à ceux-ci des méthodes d'oxydation plus énergiques que celles dont on fait usage pour obtenir les aldéhydes.

D'ailleurs l'oxydation de chaque alcool fournit un certain nombre de composés de ce genre. C'est ainsi que l'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$, fournit successivement à mesure qu'on fixe sur lui, directement ou indirectement, une plus grande quantité d'oxygène :

L'aldéhyde	$C^4H^4O^2$,
L'acide acétique.	$C^4H^4O^4$,
— glycollique..	$C^4H^4O^6$,
— oxyglycollique..	$C^4H^4O^8$,
— oxalique..	$C^4H^2O^8$,

Les deux premiers acides sont monobasiques, les deux derniers sont bibasiques. En même temps l'oxydation fait varier l'atomicité de la molécule : ce point se rattache à ce que nous avons dit à propos des alcools-acides.

Les méthodes d'oxydation sont extrêmement nombreuses; elles peuvent être fort indirectes. Chaque corps oxydant possédant une action particulière, il faudrait les considérer un à un, ce qui nous entraînerait à sortir des limites que nous nous sommes imposées. Il

nous suffit d'avoir indiqué les relations générales qui existent entre les alcools et les acides.

Inversement, les acides peuvent par fixation d'hydrogène être transformés en aldéhydes et en alcools. Cette réaction inverse, très-simple en théorie est très-difficile à réaliser : on ne connaît pas de procédé qui permette de l'opérer régulièrement.

Caractères physiques.

Les propriétés physiques des alcools peuvent, comme leurs propriétés chimiques, servir à caractériser ces composés. Toutefois nos connaissances sont ici beaucoup plus restreintes : on n'a encore étudié à ce point de vue que quelques-unes des séries les moins incomplètes, et on a observé entre elles des différences assez tranchées qui indiquent que l'on ne doit généraliser les résultats acquis qu'avec une extrême prudence. C'est ainsi, par exemple, que telles lois aperçues pour les homologues de l'alcool ordinaire ne s'appliquent aucunement aux homologues du glycol. Au contraire, les alcools homologues d'une même série présentent entre plusieurs de leurs propriétés physiques des relations assez nettes, à ce point que quelques-unes de ces propriétés, inconnues pour certains termes d'une série, peuvent être prévues en partant de celles des termes voisins.

Il y a là, on le voit, des faits qui offrent un grand intérêt, et l'on ne peut que regretter l'insuffisance de nos connaissances à leur sujet. On doit cependant dire que c'est aux recherches dont les alcools ou leurs dérivés ont été l'objet à ce point de vue, que sont dues presque toutes les découvertes relatives aux modifications imprimées aux corps générateurs dans l'acte de la combinaison, car les composés minéraux se prêtent fort mal à ce genre d'observations.

Nous allons passer en revue rapidement les diverses propriétés physiques des alcools, en indiquant seulement les faits généraux qu'elles permettent d'observer.

— On ne connaît pas la loi de variation des *points de fusion* des alcools, presque tous ces corps étant liquides aux températures les plus basses que nous sachions produire. Dans la série grasse, les termes les plus condensés sont seuls solides. Il ne semble pas cependant qu'il en soit de même dans toutes les séries; ainsi l'alcool bu-

tylique tertiaire de M. Boutlerow n'a pas un équivalent élevé, et cristallise cependant à une température supérieure à zéro. D'ailleurs on n'est pas beaucoup plus renseigné sur ce point pour les dérivés des alcools que pour les alcools eux-mêmes.

— Il n'en est pas de même des *points d'ébullition.* On doit à différents chimistes, et entre autres à M. Hermann Kopp, des travaux très-importants à leur égard.

En général, les températures d'ébullition des alcools homologues s'élèvent régulièrement en passant d'un alcool à un autre plus condensé : dans la série des homologues de l'alcool éthylique, l'élévation est égale à *n* fois 19 degrés, les deux corps observés différant par *n* fois C^2H^2.

Toutefois, c'est ici particulièrement qu'une généralisation trop étendue induirait en erreur : M. Wurtz a fait voir, en effet, que pour les glycols, le point d'ébullition ne s'élève pas proportionnellement à l'équivalent, et qu'au contraire les glycols plus condensés bouillent à des températures plus basses que les glycols moins condensés. Or, le nombre des séries étudiées est encore si petit qu'on ne saurait dire si c'est là une simple exception.

Pour les dérivés des alcools, on observe également que, d'une manière générale, les températures d'ébullition s'élèvent à peu près régulièrement avec l'équivalent. Ainsi, le point d'ébullition d'un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ se trouve toujours supérieur de 40 degrés environ à celui de l'alcool correspondant ; celui d'un éther, inférieur d'à peu près 82 degrés à celui de l'acide qui se représente par la même formule $C^{2n}H^{2n}O^4$. De ce dernier fait résultent des règles pour déterminer approximativement les températures d'ébullition des éthers de chaque acide et de chaque alcool.

De ces observations, on a cherché à conclure l'influence que peut avoir sur le point d'ébullition d'une combinaison, chaque élément qu'elle renferme. Ce que nous avons dit plus haut ne permet pas de prendre en grande considération les résultats de ce genre, lesquels ne peuvent s'appliquer qu'aux cas particuliers qui les ont fournis. Il paraît certain que pour arriver à quelque chose de précis, il faudrait pouvoir tenir compte non-seulement de la nature des éléments, mais encore du rôle qu'ils jouent dans les composés.

— Des *densités à l'état gazeux*, nous ne pouvons rien dire qui

soit particulier aux alcools : comme toujours, cette densité est proportionnelle à leur équivalent multiplié par un nombre simple.

— Les *densités des alcools à l'état liquide* ne présentent pas entre elles des relations bien marquées ; on devait s'y attendre, ces corps n'étant pas dans des conditions physiques comparables. Il en est de même pour leurs dérivés.

—Les *volumes spécifiques*, au contraire, conduisent d'après M. Hermann Kopp, à observer des relations assez nettes entre les divers alcools homologues : la différence entre les volumes spécifiques de deux termes consécutifs dans la série est constante ; elle est égale à 22 pour deux alcools qui diffèrent l'un de l'autre par C^2H^2. On observe quelque chose d'analogue pour les séries des dérivés des alcools.

Les éthers métamères ont le même volume spécifique.

En général, d'après M. Berthelot, quand deux ou plusieurs corps se combinent, la somme des volumes qu'ils occupaient d'abord, éprouve une contraction ou une dilatation d'autant plus faible, qu'il s'agit d'affinités moins actives et exercées entre corps plus analogues les uns avec les autres. Cette règle indique quelles relations existent entre les volumes spécifiques des alcools et ceux de leurs dérivés.

D'après ces faits, on peut par le calcul, déterminer approximativement le volume spécifique d'un alcool ou d'un dérivé d'alcool, quand on connaît ceux des corps homologues.

—Les *chaleurs spécifiques* des alcools croissent proportionnellement à leur équivalent : on observe ici quelque chose d'assez semblable à ce qui vient d'être dit pour les volumes spécifiques. Généralement, pour les alcools et leurs dérivés, à une différence de C^2H^2 entre les formules de deux homologues, correspond une différence de 5,0 environ entre les chaleurs spécifiques, rapportées aux poids équivalents. Ce point n'est pas sans intérêt, puisqu'il différencie les composés organiques des corps simples : on sait en effet, d'après Dulong et Petit, que la chaleur spécifique des corps simples rapportée aux équivalents est constante ou à peu près.

En terminant, insistons, car on ne saurait trop le faire, sur ce que peuvent avoir de prématuré quelques-unes des généralisations précédentes, et sur l'insuffisance de nombre des observations qui leur servent de base.

Phénols.

En 1834, Runge découvrit (1) dans les produits de la distillation de la houille un corps très-remarquable qui présente un certain nombre des propriétés des alcools, mais qui manque cependant de quelques-uns des caractères que nous venons d'indiquer comme communs à tous ces corps. Ce composé, de fonction chimique un peu incertaine, voisin des alcools, mais voisin aussi des acides, a reçu des noms très-divers, variant avec la nature qu'on lui reconnaissait. Il a été appelé phénol, alcool phénique, acide phénique, acide carbolique, hydrate de phényle, etc. Sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^6O^2$.

Ce corps a été pendant longtemps le seul que l'on connût présentant ces propriétés intermédiaires toutes spéciales. Mais depuis quelques années, divers chimistes en ont découvert d'autres qui reproduisent ses réactions comme les alcools reproduisent celles de l'alcool ordinaire. Arppe avait découvert dans l'essence de thym une matière cristallisée qu'il avait nommée *thymol :* M. Lallemand ayant repris l'étude de ce corps (2), constata qu'il peut être considéré comme un homologue du phénol, dont il ne diffère que par un certain nombre de fois C^2H^2.

$$\underset{\text{thymol}}{C^{20}H^{14}O^2} = \underset{\text{phénol}}{C^{12}H^6O^2} + C^8H^8$$

Plus tard MM. Williamson et Fairlie (3) retirèrent du goudron de houille un autre homologue à équivalent moins élevé, le crésol $C^{14}H^8O^2$, etc. En un mot, on put entrevoir bientôt, je le répète, une série des homologues du phénol.

Toutefois personne ne songea d'abord à faire une comparaison attentive des propriétés de ces corps avec celles des alcools. C'est M. Berthelot qui le premier, frappé de caractères spéciaux qu'ils présentent, proposa de leur attribuer une fonction chimique spé-

---

(1) Runge.—*Poggendorfs Annalen,* T. XXXI, p. 69 (1834).
(2) Lallemand.—*Annales de Chimie et de Physique,* T. XLIX, p. 148 (1857).
(3) Williamson et Fairlie. — *Proceedings of the royal society,* T. VII, p. 143 (1854).

ciale et d'en composer un groupe séparé des alcools, le groupe des *phénols* (1).

Nous allons établir quelles sont les différences et les analogies qui s'observent entre les deux ordres de composés ainsi distingués.

Si on compare le phénol, type de la série, à un alcool, on constate les faits suivants.

Le phénol peut se combiner aux alcalis pour former des composés que l'on a appelés *phénates*. De même les alcools s'unissent à certains oxydes métalliques pour donner des *alcoolates*. Seulement les alcoolates sont moins stables que les phénates ; ils ne se produisent qu'avec des alcalis très-energiques, tandis que le phénol s'unit aux oxydes métalliques peu alcalins. L'analogie est donc notable, puisque les différences ne portent que sur l'intensité de la même action.

Le phénol est susceptible de s'unir aux acides comme les alcools, pour former des éthers. Toutefois les éthers ainsi produits ne sont pas complétement assimilables aux éthers des alcools : les bases hydratées ne les détruisent pas en régénérant le phénol et l'acide. L'éthérification directe des phénols ne s'effectue qu'avec les acides énergiques : nous avons vu au contraire que la combinaison directe des acides et des alcools est indépendante de la nature de ceux-là. De plus la limite de cette éthérification directe est beaucoup plus faible que la limite commune à tous les alcools (2). En général, tandis que les éthers des alcools se scindent lorsqu'on les traite par la plupart des réactifs, les éthers des phénols entrent en réaction sans se détruire, comme pourraient le faire des composés unitaires.

Ce dernier caractère distingue surtout les éthers mixtes des phénols des éthers mixtes des alcools : les premiers se combinent à l'acide sulfurique, par exemple, sans se scinder.

Le phénol peut se combiner à l'ammoniaque avec élimination d'eau et reproduire ainsi la formation des alcalis organiques des alcools. C'est là une des réactions par lesquelles on pourrait assimiler le plus exactement les deux groupes de corps.

---

(1) BERTHELOT. — *Chimie fondée sur la synthèse*, T. I, p. 466 (1860).
(2) BERTHELOT. — *Loc. cit.*

Au contraire, l'oxydation des alcools diffère totalement de celle des phénols. Le phénol, en s'oxydant, n'engendre ni aldéhydes, ni acides ; il fixe de l'oxygène directement, sans que cette fixation se traduise d'abord par une déshydrogénation analogue à celle qui produit l'aldéhyde, et donne immédiatement des composés oxydés analogues à lui-même. D'ailleurs, l'oxydation du phénol s'effectue beaucoup plus difficilement que celle des alcools.

Certains agents différencient encore le phénol des alcools. Le chlore, par exemple, ne donne jamais avec les alcools de dérivés de substitution équivalent à équivalent, sans qu'il y ait en même temps perte d'hydrogène et, par contre, transformation de la molécule; au contraire, le même corps simple donne avec le phénol des dérivés de substitution directe, tout à fait comparables à lui-même.

L'acide nitrique est dans le même cas. Il forme, par son action sur le phénol, des dérivés de substitution, en même temps qu'une combinaison éthérée. Avec les alcools cette dernière se produit seule.

Ainsi donc les phénols manquent bien de quelques-uns des caractères propres aux alcools et en possèdent d'autres que l'on n'observe pas pour ceux-ci. Toutefois ces caractères spéciaux qui tendraient à rapprocher, avons-nous dit, les phénols des acides et qui leur ont même fait donner par quelques chimistes le nom d'acides, sont loin d'être suffisants pour qu'on puisse admettre cette assimilation. Il faut seulement, pour s'en convaincre, considérer les différences suivantes.

Si les phénols se combinent aux bases pour former des corps comparables aux sels, ces composés sont fort instables et se séparent en leurs générateurs par l'action de l'eau bouillante.

D'autre part, les alcalis organiques engendrés par les phénols peuvent être assimilés aux amides des acides organiques; mais, tandis que les amides ordinaires sont des corps le plus souvent neutres, à peine acides ou alcalins tout au plus, les amides des phénols sont les alcalis organiques les plus puissants que l'on connaisse.

Les combinaisons des phénols avec les acides ne sont en rien comparables aux acides doubles; elles se rapprochent beaucoup plus des composés éthérés. Lorsqu'on traite, par exemple, l'acide phénique par le perchlorure de phosphore, on obtient un composé

$C^{12}H^5Cl$, qui ne présente aucune analogie avec le chlorure acétique que donne l'action du même chlorure de phosphore sur l'acide acétique.

Les combinaisons des phénols avec les alcools ont, nous l'avons déjà dit, plus d'analogie avec les éthers mixtes qu'avec les éthers composés ; ils se comportent avec les différents réactifs comme des corps unitaires, au moins jusqu'à un certain point.

Enfin la composition des phénols elle-même les distingue très-nettement des acides organiques : les acides organiques les moins oxygénés que l'on connaisse renfermant 4 équivalents d'oxygène, les homologues du prétendu acide phénique n'en renferment que 2.

Les phénols constituent donc bien une fonction chimique spéciale. Dans tous les cas, ils sont plus voisins des alcools que des acides.

La classification des phénols actuellement connus peut être calquée sur celle que nous avons donnée précédemment pour les alcools. On peut les diviser en phénols monoatomiques, diatomiques, triatomiques; puis, dans chacun des ordres ainsi établis, distinguer des familles d'après le rapport qui existe entre le nombre des équivalents d'hydrogène et celui des équivalents de carbone.

1er ORDRE. PHÉNOLS MONOATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^2$

....	....	.....

5e *Famille* — Formule générale $C^{2n}H^{2n-6}O^2$

....	....	.....
$n=6$	Phénol ordinaire (1)	$C^{12}H^6O^2$
$n=7$	Crésylol (2)	$C^{14}H^8O^2$
$n=8$	Phlorylol (3)	$C^{16}H^{10}O^2$
....	....	.....
$n=10$	Thymol (4)	$C^{20}H^{14}O^2$
....	....	.....

(1) RUNGE. — *Loc. cit.*
(2) WILLIAMSON et FAIRLIE. — *Loc. cit.* (1854).
(3) HLASIWETZ. — *Annalen der Chemie und pharmacie* (1857).
(4) ARPPE. — *Loc. cit.* (1846).

8e *Famille* — Formule générale $C^{2n}H^{2n-12}O^2$

....	....	.....
n = 10	Phénol naphtylique (1)	$C^{20}H^8O^2$
....	....	.....

2e ORDRE. PHÉNOLS DIATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^4$

....

5e *Famille* — Formule générale $C^{2n}H^{2n-6}O^4$

....	....	.....
n = 6	Pyrocatéchine (2)	$C^{12}H^6O^4$
	Résorcine (3)	$C^{12}H^6O^4$
	Hydroquinone (?) (4)	$C^{12}H^6O^4$
n = 7	Orcine (α) (5)	$C^{14}H^8O^4$
	Hydrure de gayacile (6)	$C^{14}H^8O^4$
n = 8	Créosote (7)	$C^{16}H^{10}O^4$
	Orcine (β) (8)	$C^{16}H^{10}O^4$
	Vératrol (9)	$C^{16}H^{10}O^4$
....	....	.....

3e ORDRE. PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^6$

....

5e *Famille* — Formule générale $C^{2n}H^{2n-6}O^6$

....	....	.....
n = 6	Pyrogallol (10)	$C^{12}H^6O^6$
	Phloroglucine (11)	$C^{12}H^6O^6$
	Franguline (12)	$C^{12}H^6O^6$
....	....	.....

(1) GRIESS. — *Proceedings of the royal society*, T. XII, p. 418 (1863).
(2) REINSCH. — *Repert. für d. pharm.*, T. LXVIII, p. 54 (1839).
(3) HLASIWETZ et BARTH. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXX, p. 354 (1864).
(4) WOEHLER. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XLV, p. 354; T. LI, p. 150 (1844).
(5) ROBIQUET. — *Annales de Chimie et de Physique*, T. XLII, p. 245 (1829).
(6) PELLETIER et DEVILLE. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XIII, p. 247 (1845).
(7) REICHENBACH. — *Journal für Chemie und Physique, von Schweigger*, T. LXVI, p. 301 (1832).
(8) STENHOUSE (1848).
(9) MERCK. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XXIX, p. 188 (1839). — SCHROETTER — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XXIX, p. 190 (1839).
(10) SCHEELE. — BERZÉLIUS. — *Annales de Chimie*, T. XCIV, p. 303.
(11) HLASIWETZ. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCVI, p. 138 (1855).
(12) CASSELMANN. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIV, p. 77 (1857).

3e Famille — Formule générale $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$

n = 10	Alyzarine (1)	$C^{20}H^{6}O^{6}$
....	....	.....

4e ORDRE. PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^{8}$

....	....	.....

6e Famille — Formule générale $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$

....	....	.....
n = 10	Naphtylol (2)	$C^{20}H^{12}O^{8}$
....	....	.....

5e ORDRE. PHÉNOLS PENTATOMIQUES.

....	....	.....

6e ORDRE. PHÉNOLS HEXATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2m}O^{12}$

....	....	.....

2e Famille — Formule générale $C^{2n}H^{n2}O^{12}$

....	....	.....
n = 6	Phénose (3)	$C^{12}H^{12}O^{12}$
....	....	.....

Quelques-uns des corps que nous venons de ranger parmi les phénols sont encore fort peu connus, et beaucoup d'entre eux nécessitent de nouvelles recherches. Ce n'est donc qu'avec certaines restrictions que nous les avons classés dans ce groupe.

Un fait remarquable est que tous les corps qui présentent la fonction chimique phénol appartiennent à cet ensemble de composés intéressants qui constituent la *Série aromatique.*

Nous avons indiqué plus haut quelles sont les réactions caractéristiques des alcools qui se trouvent reproduites par les phénols; mais il est un point sur lequel nous voulons dire encore quelques mots. De même que les alcools, en se combinant entre eux, peuvent donner

(1) COLIN et ROBIQUET.— *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, T. XXXIV, p. 225

(2) GRIESS. — *Proceedings of the royal society* (1862).

(3) CARIUS. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXXVI, p. 323 (1865).

des éthers mixtes, les phénols forment également de semblables composés en se combinant entre eux. Mais de plus, ils peuvent s'unir aux alcools et donner ainsi des composés d'un genre tout particulier. C'est par une réaction semblable qu'on peut se rendre compte de la constitution d'un grand nombre de substances naturelles fort intéressantes; nous citerons seulement la saligénine qui peut être considérée comme possédant à la fois les propriétés des alcools et celles des phénols.

Un composé artificiel remarquable, l'alcool anisique, $C^{16}H^{18}O^{4}$, semble se rattacher également aux alcools et aux phénols.

Le nombre des dérivés possibles des phénols étant considérable, ce que nous avons dit de ces composés suffit pour montrer toute la variété des réactions auxquelles ces singuliers corps peuvent donner lieu, soit qu'on les considère seuls, soit que leur action se joigne à celle des alcools.

Paris. — Imprimerie de Cusset et Cᵉ, rue Racine, 26.